

SÉRIE A, N° 3671

N° D'ORDRE : 4523

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Luce CARBONNEL

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SYSTÈME BINAIRE
EAU-CARBONATE DE POTASSIUM ET DU SYSTÈME
TERNAIRE EAU-CARBONATE DE POTASSIUM-
POTASSE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1961 devant la Commission d'examen.

MM. A. CHRÉTIEN,
L. PIAUX,
A. P. ROLLET,

Président.

} *Examineurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1961
—

SÉRIE A, N° 3671

N° D'ORDRE : 4523

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Luce CARBONNEL

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SYSTÈME BINAIRE
EAU-CARBONATE DE POTASSIUM ET DU SYSTÈME
TERNAIRE EAU-CARBONATE DE POTASSIUM-
POTASSE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1961 devant la Commission d'examen.

MM. A. CHRÉTIEN,	<i>Président.</i>
L. PIAUX,	} <i>Examineurs.</i>
A. P. ROLLET,	

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

1961

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	QUELET	T	Chimie organique.
PRENANT.....	T	Anatomie et histologie comparées.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
BOURCART	T	Géographie physique et géologie dynamique.	CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
PLANTEFOL	T	Botanique.	JUNG	T	Pétrographie.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
WYART	T	Minéralogie.	DESTOUCHES.....	T	Théories physiques.
TEISSIER	T	Zoologie.	M. PRUVOST	T	Géologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	AMIEL	T	Chimie des solides.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	HOCART	T	Minéralogie et cristallographie.
MONNIER.....	T	Physiologie des Fonctions	J. P. MATHIEU ...	T	Recherches physiques.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	COUTEAUX	T	Biol. animale (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	MAY	T	Zoologie (Orsay).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	FELDMANN	T	Biol. végétale (P.C.B.).
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
COULOMB	T	Physique du Globe.	JOST	T	Physiologie comparée.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	FORTET	T	Calcul des probabilités.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégral.
P. DRACH	T	Zoologie.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	MALAVARD	T	Aviation (Techn. aéronaut.).
EPHRUSSI	T	Génétique.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
RIVIÈRE	T	Géologie (S. P. C. N.) (Orsay).	NORMANT	T	Synthèse organique.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BÉNARD	T	Chimie (E.N.S.C.P.).
R. LUCAS	T	Recherches physiques.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
ARNULF	T	Optique appliquée.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
M. MORAND	T	Enseignement de physique.	ULRICH	T	Physiologie végétale (E.N.S.).
SOLEILLET.....	T	Physique (P.C.B.).	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
DANJON.....	T	Astronomie.	CHADEFAUD	T	Botanique.
PETIT	T	Biologie maritime.	M ^{lle} LE BRETON ..	T	Physiologie générale.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	SALEM	T	Mathématiques générales.
GALLIEN	T	Embryologie.	LELONG	T	Mathématiques générales.
EICHHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	DEVILLIERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
THELLIER	T	Physique du Globe.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
GRIVET	T	Radioélectricité.	PISOT	T	Calcul des probabilités.
PONCIN	T	Mécanique générale.			

ROCH	T	Géologie.	BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).
SCHATZMANN.....	T	Astrophysique.	BRICARD		Météorologie et Physique de l'atmosphère.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	M ^{me} ALBE-FESSARD		Psychophysiologie.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	FRIEDEL		Physique des Solides (Orsay).
LENNUIER	T	Physique (P.C.B.).	M. JULIA		Chimie organique structurale.
RIZET.....	T	Génétique.	LENDER		Biologie animale (S.P.C.N.), Orsay.
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.	MAGAT		Physico - chimie des rayonnements.
M ^{me} TONNELAT ..	T	Relativité.	M ^{lle} QUINTIN	T	Électrochimie.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).	MONOD	T	Biochimie cellulaire.
SOUCHAY	T	Chimie (P.C.B.).	BENOIT	T	Physiologie animale (Orsay).
AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.	DE POSSEL	T	Analyse numérique.
BRUSSET		Chimie minérale.	CHARLOT	T	Chimie analytique.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).	HAÏSSINSKY	T	Radiochimie.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	LEMÉE	T	Physiologie (B.M.P.V.) (Orsay).
M ^{me} HUREL-PY ..		Biologie végétale (P.C.B.).	GUÉRIN	T	Chimie (Orsay).
PIAUX		Chimie (S.P.C.N.).	CHATELET M.		Chimie (P.C.B.).
BRUN	T	Mécanique expérimentale des fluides.	JEAN		Physique (Orsay).
LEDERER	T	Chimie biologique.	MATTLER	T	Physique (Orsay).
M ^{me} DUBREIL.....	T	Mathématiques (Agrég.).	MICHEL LOUIS.....		Physique théorique (Orsay).
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	RUMPF.....		Chimie (P.C.B.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	BERGERARD.....		Biol. Anim. (S.P.C.N) (Orsay).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	BERTEIN		Électronique (Orsay).
DUBOIS J. E.	T	Chimie (M.P.C.).	BOUSSIÈRES.....		Chimie des Radioéléments (Orsay).
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).	M ^{me} COUTURE		Thermodynamique et Mécanique physique.
MICHEL André	T	Chimie minérale(Orsay).	ELLENBERGER		Géologie appliquée.
OLMER	T	Énergétique Générale.	FRANC		Biol. animale (P.C.B.).
ROUAULT	T	Physique générale.	SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.	STOLKOWSKI.....		Biol. animale (P.C.B.).
BARCHIEWITZ	T	Chimie physique.	ACHER		Chimie Biol. (Orsay).
BROSSEL	T	Physique atomique.	BAUDOIN		Biologie.
BUSER		Biologie animale (P.C.B.).	BEAUMONT		Biologie animale.
CAMUS		Biologie végétale (P.C.B.).	BLAMONT.....		Géophysique Ionosphère.
CASTAING	T	Physique (Orsay).	BOURREAU		Biologie végétale (S.P.C.N.) (Orsay).
CURIEN		Minéralogie et cristallographie.	CURIE D.....		Physique (M.G.P.).
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).	DURAND-DELGA...		Géologie.
PANNETIER	T	Chimie (Orsay).	FRÉON.....		Chimie organique (Orsay).
POSSOMPES	T	Biologie animale (P.C.B.).	HELLER.....		Physiologie végétale.
PULLMANN		Chimie théorique.	TORTRAT		Calcul des Probabilités.
TEILLAC.....	T	Physique nucléaire et Radioactivité(Orsay).	CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).
TONNELAT		Biologie physico - chimique.	MAGNAN		Physique (P.C.B.).
VILLE.....	T	Économétrie.	DAUDEL		Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
WILLEMART		Chimie (P.C.B.).	M ^{lle} FOURCROY ...		Biologie végétale (S.P.C.N.).
DODÉ	T	Chimie (Orsay).	BARRAUD.....		Physiologie cellulaire.
FREYMANN	T	Physique (S.P.C.N.).	NOIROT		Évolution des êtres organisés.
GUINOCHET	T	Biologie Végétale (Orsay).	M ^{me} FOURÈS-BRUHAT.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).	M ^{lle} VEIL		Physiologie générale.
M ^{lle} JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).	LWOFF	T	Microbiologie.
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.	SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).	LACOMBE.....	T	Métallurgie (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).			
DELANGE.....	T	Mathématiques (Orsay).			
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).			
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.			
LUCAS G.....	T	Géologie.			
ALLARD		Chimie Physique.			

Secrétaire Général..... R. POUILLAIN.



A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR A. P. ROLLET

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences d'Alger, sous la direction de M. le Professeur A. P. Rollet. Je suis heureuse de pouvoir lui exprimer ici toute ma reconnaissance pour la sollicitude avec laquelle il a guidé mes recherches.

M. le Professeur Chrétien m'a admise dans son laboratoire où j'ai pu faire un certain nombre de mesures. Il a accepté de présider le Jury de cette thèse. Qu'il me soit permis de le remercier.

Mes remerciements vont aussi à M. le Professeur Piaux qui a bien voulu faire partie de mon Jury et me donner le sujet de la seconde thèse, ainsi qu'à M. le Professeur Vuillard, actuellement titulaire de la chaire de Chimie Générale d'Alger, qui m'a permis de poursuivre ce travail dans son service.

Que M. Cohen-Adad, Maître de conférences soit assuré de ma gratitude pour l'aide constante et désintéressée qu'il m'a apportée.

Je suis très reconnaissante à M. le Professeur Royer, Doyen de la Faculté des Sciences d'Alger d'avoir bien voulu m'accueillir dans son laboratoire de radiocristallographie.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

L. CARBONNEL

Faculté des Sciences d'Alger.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DU SYSTÈME BINAIRE
EAU—CARBONATE DE POTASSIUM
ET DU SYSTÈME TERNAIRE
EAU-CARBONATE DE POTASSIUM-POTASSE

INTRODUCTION

Bien que le carbonate de potassium soit un corps d'usage courant, le nombre et la formule de ses hydrates, étaient encore mal connus.

On savait qu'il existait un hydrate stable au-dessous de -6° auquel Hill et Miller [1] avaient attribué en 1927 la formule $K_2CO_3 \cdot 6H_2O$.

Plus accessible à l'expérience, donc plus étudié, l'hydrate stable à la température ordinaire recevait en général la formule



Cependant certains auteurs défendaient la composition $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ [4 à 7].

La solubilité dans l'eau était connue depuis longtemps pour tout l'intervalle de température compris entre 0 et 135° [4 à 9]. En dessous, une branche de Liquidus avait été tracée à priori, entre le point de transition $-6,2^{\circ}$ et le point d'eutexie glace ($-36,3^{\circ}$).

Dans le présent travail, l'étude du système binaire $H_2O - K_2CO_3$ a été entièrement reprise et a fourni des résultats nouveaux.

L'allure générale du diagramme d'équilibre n'est pas modifiée.

Elle a été précisée entre -36° et 0° par les mesures de solubilité qui manquaient. Elle a été complétée, en outre, au-dessus du point d'ébullition normal de la solution saturée $135,2^{\circ}$. Dans cette région l'analyse thermique en tubes scellés fait apparaître deux transitions stables vers 150° et met en évidence un hydrate fractionnaire qui est un semi-hydrate $K_2CO_3 \cdot 0,5 H_2O$. Les trois hydrates qui interviennent donc dans les équilibres stables sont $K_2CO_3 \cdot 5 H_2O$; $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ et $K_2CO_3 \cdot 0,5 H_2O$.

L'étude calorimétrique de l'Eutexie et celle de la transition -6° conduisent à la formule du premier hydrate. Un examen similaire des transitions -6° et $+147^{\circ}$ précise la composition du deuxième hydrate.

C'est dans le but de confirmer ces résultats par l'intervention d'une méthode de travail différente, que l'étude du système ternaire $H_2O - K_2CO_3 - KOH$ a été abordée.

Ce ternaire n'a pas été examiné jusqu'ici d'une façon détaillée. L'étude sommaire récemment publiée par Hostalek et Kasparova est d'orientation technique [10]. Elle se limite à un intervalle réduit de températures. Cinq isothermes ont été tracées entre 20° et 100° d'une façon d'ailleurs incomplète. A 60° , à 80° , et à 100° , les branches relatives à la potasse ne reposent sur aucune mesure et rien ne renseigne sur la nature de la phase solide qui précipite.

Ce fait m'a incitée à entreprendre l'établissement complet du diagramme polythermique de ce ternaire, afin de combler une lacune importante concernant un système de corps d'usage courant au laboratoire et dans l'industrie.

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Les techniques expérimentales employées dans l'étude du binaire $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CO}_3$, dans l'identification des hydrates appartenant à ce système et dans l'exploration du ternaire $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KOH}$; sont essentiellement de deux sortes.

A) Celles dans lesquelles on travaille à composition globale constante, en faisant varier régulièrement la température. C'est l'analyse thermique avec son application : L'étude calorimétrique des invariants.

B) Celles où la température est, au contraire, maintenue constante. L'équilibre atteint, la composition des phases en présence est déterminée. C'est la méthode dite des « solubilités ».

Accessoirement on a fait appel à d'autres méthodes pour contrôler certains résultats : l'étude calorimétrique de la dissolution, la diffraction des rayons X par les poudres cristallines.

A. — ANALYSE THERMIQUE.

§ 1. — Analyse thermique directe par échauffement.

Dans ce travail on a toujours utilisé l'analyse thermique par échauffement. Signalée seulement depuis une trentaine d'années, cette méthode présente de nombreux avantages sur celle du refroidissement. En effet, elle élimine les risques de surfusion qui perturbent souvent l'allure des paliers et les rend difficilement exploitables. Elle devient la seule possible, lorsque la cristallisation est rebelle, et, de plus, elle offre la possibilité d'éliminer, éventuellement, les équilibres métastables. Enfin elle permet de travailler avec une vitesse d'échauffement, constante, sans faire appel à des montages compliqués.

En opérant d'une façon parfaitement reproductible d'une expérience à l'autre : Régime de chauffe défini, instruments identiques, masses de prises d'essais égales; on peut en étudiant des mélanges de composition variable, comparer les courbes d'analyse thermique et faire l'étude calorimétrique des paliers d'invariance.

Quand il s'agit d'un mélange binaire refroidi jusqu'à cristallisation complète, la courbe au réchauffement présente un palier lorsqu'apparaît une troisième phase. Ce palier d'invariance est en général suivi d'un accident plus ou moins net caractérisant la fin de fusion.

La température d'invariance est définie par l'intersection des tangentes au palier et à la partie rectiligne de la courbe qui suit.

On établit le graphique de Tammann du phénomène en portant la longueur des paliers d'invariance en ordonnée et les compositions des mélanges en abscisse. Ces graphiques se composent en principe de deux segments rectilignes qui se coupent à la composition de l'Eutexie, ou bien, s'il s'agit d'une transition, à celle de la combinaison qui subit la décomposition péritectique.

§ 2. — Analyse thermique différentielle.

Lorsqu'au lieu de noter directement la température du mélange en échauffement, on note la différence de température qui existe entre ce dernier et un témoin placé dans la même enceinte, on fait de l'analyse thermique différentielle.

Un phénomène d'invariance se traduira sur la courbe différentielle par un accident en forme de pic, facile à expliquer, puisque la température du mélange et du témoin, identique au départ, croît identiquement jusqu'au moment où le phénomène d'invariance impose une température constante à l'échantillon. La différence, nulle au départ, se met à croître rapidement jusqu'à ce que, l'invariance cessant, la température du mélange rattrape progressivement celle du témoin. L'expression correcte de l'effet thermique est obtenue en mesurant la surface comprise entre le pic et le prolongement de la droite qui précède et qui suit l'accident. Cette aire est proportionnelle à la chaleur de fusion de la phase qui disparaît.

On établit un graphique en portant en abscisse la composition des mélanges étudiés et en ordonnée la surface des accidents correspondants.

On obtient le graphique triangulaire habituel.

Les transformations faisant apparaître des paliers d'invariance dans le binaire $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CO}_3$ ont été étudiées par analyse thermique par échauffement.

— L'analyse thermique directe sous la pression atmosphérique a été mise en œuvre dans l'étude de l'Eutexie Glace-Pentahydrate du carbonate de potassium à $-36,4^\circ\text{C}$.

— L'analyse thermique différentielle a été employée pour explorer la transition qui se manifeste à $-6,3^\circ\text{C}$ entre le pentahydrate et l'hydrate à $1,5 \text{ H}_2\text{O}$.

L'analyse thermique sous pression a permis d'élucider les problèmes posés par les transitions qui se signalent vers 150° , un peu au-dessus du point d'ébullition de la solution saturée (135°).

§ 3. — Analyse thermique directe sous la pression atmosphérique ; dispositif expérimental.

Le tube laboratoire est en verre pyrex de deux centimètres de diamètre et de vingt centimètres de haut. Il est fermé par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous. L'un central traversé par un fin tube de verre, laisse passer l'une des soudures d'un couple thermo-électrique BTE-CTE, pénétrant jusqu'à un centimètre du fond du tube. L'autre trou est excentré, il permet le passage d'un agitateur en nichrome à déplacement vertical, terminé par une spirale plate entourant le couple et destinée à assurer l'homogénéité du mélange pendant le refroidissement.

Le tube contenant le mélange à expérimenter est fixé sur un support, l'agitateur est mis en mouvement. Un Dewar contenant un mélange d'alcool et de carboglace est glissé sous le tube et fixé de façon que celui-ci y plonge presque complètement. L'agitation est interrompue quand la consistance du mélange la rend difficile. La deuxième soudure du couple, protégée par une gaine de verre remplie de paraffine plonge à demeure dans le thermostat à 30° .

On peut contrôler le refroidissement du mélange en suivant le déplacement du spot sur l'échelle graduée. La température du mélange après avoir marqué un palier correspondant à la cristallisation eutectique descend rapidement jusqu'à -80° . On l'y maintient pendant une demi-heure. On retire alors le bain réfrigérant, libère le tube et le plonge aussitôt dans un four électrique cylindrique rempli

jusqu'à la moitié d'air liquide. Le chauffage est mis en route et la courbe d'analyse thermique est tracée en pointant la position du spot toutes les trente secondes.

§ 4. — Analyse thermique différentielle à la pression atmosphérique ; dispositif expérimental.

Cette étude a été conduite dans un appareil où le refroidissement et le réchauffement se font successivement dans la même enceinte.

C'est un grand Dewar transparent de 20 centimètres de diamètre, contenant de l'alcool qui peut être refroidi par pompage et circulation dans un serpentin de cuivre immergé dans la cuve d'un réfrigérateur maintenu à -30°C . La circulation de l'alcool est commandée par un thermomètre à contact déclenchant un relais qui actionne le moteur de la pompe. On peut ainsi faire passer le bain de la température ambiante à -25° , l'y maintenir le temps voulu

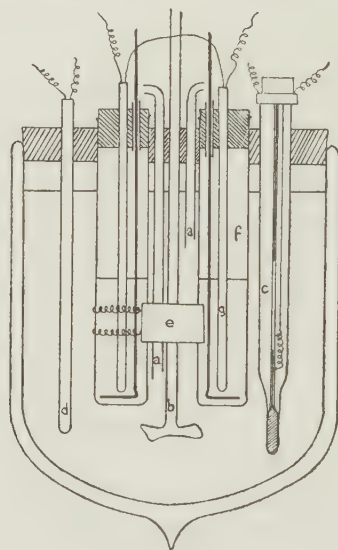


FIG. 1.

par le dispositif de régulation; puis, lorsque le réchauffement est souhaitable, brancher une sonde électrique chauffante étalonnée de façon que la température du bain remonte linéairement de -25° à 0° en quarante-cinq minutes.

Le Dewar est fermé par un gros bouchon de liège percé de nom-

breuses ouvertures permettant l'immersion dans le bain des instruments essentiels suivants : figure 1

- les deux tubes de circulation d'alcool (*a*);
- l'agitateur à palettes maintenant l'homogénéité thermique du bain (*b*);
- le thermomètre à contact déclenchant le relais (*c*);
- la sonde chauffante (*d*);
- un thermomètre;
- un support vertical passant exactement au centre du bouchon et présentant deux logements symétriques dans lesquels les tubes laboratoires peuvent être maintenus par un double collier de serrage à ressort (*e*);
- enfin deux trous circulaires par lesquels passent les tubes laboratoires situés symétriquement par rapport au centre du bouchon à l'aplomb des habitacles prévus sur le support (*f*).

Les tubes laboratoires sont des tubes de verre pyrex de deux centimètres de diamètre et de vingt-cinq centimètres de long, choisis aussi identiques que possibles. L'un est destiné à recevoir la solution témoin, l'autre le mélange soumis à l'analyse thermique.

Ils sont fermés par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous; l'un, central, laisse passer le tube de verre contenant, noyée dans la paraffine, une des soudures du couple thermoélectrique, l'autre, excentré, permet le passage d'un agitateur en Nichrome, terminé par une spirale aplatie entourant le couple (*g*).

On introduit dans l'un des tubes le mélange à étudier; l'autre contient en permanence une solution témoin de carbonate de potassium ayant la concentration eutectique, de façon qu'aucune précipitation ne s'y manifeste jusqu'à -25° .

Les deux tubes reçoivent leurs bouchons et sont fixés dans le bain où ils plongent profondément. Les agitateurs sont raccordés à un dispositif qui leur imprime solidairement un mouvement vertical et alternatif assurant un brassage identique des deux solutions. Le refroidissement est mis en route, les soudures du couple sont reliées au galvanomètre dont le spot suivi sur l'échelle indique le moment où la cristallisation se produit.

On maintient l'agitation tant qu'elle demeure possible. Lorsque la température du bain atteint -25° , le dispositif de régulation l'y stabilise pendant environ une heure. Après arrêt de la circulation d'alcool froid, l'entrée en action de la sonde chauffante relève régulièrement la température du bain. La courbe d'analyse thermique diffère

rentielle est tracée en notant toutes les trente secondes la position du spot sur papier millimétré. On prolonge l'enregistrement jusqu'à ce que la droite qui indique que l'égalité de température est rétablie après l'accident ait une dizaine de centimètres.

§ 5. — Analyse thermique directe sous pression.

Le diagramme des équilibres liquide — solide du binaire $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CO}_3$ s'arrête à 135° , température d'ébullition de la solution saturée (composition pondérale : 67,0 % de carbonate). J'ai entrepris d'étendre ce diagramme au-dessus de cette température en travaillant sous pression. Dans ces conditions l'analyse thermique fait apparaître un, ou deux, paliers nouveaux aux environs de 150° .

Il a fallu avoir recours à un dispositif expérimental différent de ceux utilisés précédemment. Vers 150 ou 170° , la pression de vapeur des solutions n'est pas très élevée (quelques atmosphères) aussi était-il possible d'opérer en tubes de verre scellés. Mais il faut changer de tube à chaque expérience, le verre étant rapidement attaqué par le carbonate humide au-dessus de 100° .

Pour que les résultats soient comparables, il est nécessaire d'avoir une série de tubes identiques (mêmes dimensions et même poids) qui recevront une masse constante de mélange de composition comprise entre 71 et 100 % de carbonate. Ces masses n'ont pas été rigoureusement constantes et une légère correction a dû être introduite dans les résultats calorimétriques.

Les tubes laboratoires adoptés pour ces mesures (*fig. 2a*) sont formés d'un tube court à fond rond de quatre centimètres de diamètre et de cinq centimètres de hauteur. Un tube intérieur est soudé dans l'axe du premier, son diamètre est de 0,8 cm, sa hauteur de 4,5 cm; il est destiné à servir de gaine à un thermomètre. Une ouverture tubulaire permet le remplissage de l'appareil. Elle sera scellée ensuite. A l'aide d'un entonnoir on introduit 35 ± 1 g de mélange homogène. La tubulure d'introduction est fermée au chalumeau. Une pesée précise la masse introduite. La cuvette d'un thermomètre soigneusement étalonné est glissée dans le tube intérieur. L'ensemble est placé dans un cylindre de cuivre de dimensions à peine supérieure à celles du tube laboratoire. Les parois ont 2 mm d'épaisseur. Le cylindre fermé à un bout sert de gaine canon. En cas d'explosion du tube scellé (ce qui est arrivé quelquefois) tout est projeté verti-

calement par l'ouverture supérieure, avec pour seuls dégâts le bris du thermomètre et une « tache au plafond ».

Le dispositif est complété par un four électrique de 5 cm de

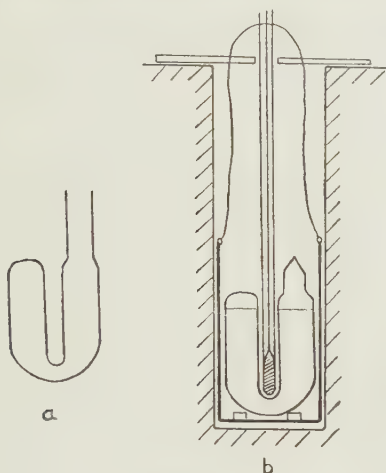


FIG. 2.

diamètre intérieur et de 20 cm de haut. Une anse émerge du four et permet de retirer rapidement le cylindre de cuivre, lorsque la pression devient dangereuse (au-dessus de 170°). Le thermomètre, gradué en degrés, choisi pour suivre la mesure, est tel que, placé dans le four, la graduation émerge vers 110° . Deux petits rectangles de carton d'amiante recouvrent l'ouverture du four, de part et d'autre du thermomètre, réduisant ainsi les pertes de chaleur : figure 2b.

Une loupe fixée à un support permet de lire sans difficulté la température en appréciant le cinquième de degré. La vitesse d'échauffement du four, toujours identique d'une expérience à l'autre, fait passer la température de 25 à 170° en trois quarts d'heure. On note la température toutes les trente secondes à partir de 110° . Quand on atteint 170° , on sort rapidement la gaine canon et on retire le thermomètre pour le cas où une explosion tardive se produirait.

B. — EXPLORATION A TEMPÉRATURE CONSTANTE.

On a fait appel aux techniques de ce groupe pour préciser les branches de Liquidus du binaire $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CO}_3$ entre $-36,3^{\circ}$ et -6° et pour établir le réseau d'isothermes dans le ternaire $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KOH}$ entre les températures -37° et $+138^{\circ}$.

§ 6. — Obtention de l'équilibre.

Les mesures de solubilité faites à des températures inférieures à 0° ont été réalisées dans un thermostat entièrement monté au laboratoire dans le but d'obtenir à volonté des températures comprises entre — 37° et 0 °C.

Le principe de cet appareil revient à refroidir le liquide thermostatique dans un mélange Carboglace-alcool éthylique. Ce mélange réfrigérant placé dans un gros vase Dewar, est alimenté en carboglace une ou deux fois par jour. Un autre Dewar renferme le mélange thermostatique (alcool éthylique) et est équipé comme un thermostat ordinaire (agitation, thermomètre à contact de mercure commandant un relais). Une pompe à hélice est mise en action par le relais et fait circuler le liquide thermostatique dans un serpentin de cuivre immergé dans le mélange réfrigérant. Le montage électrique dans le circuit, relais-thermomètre à contact doit faire l'objet d'une particulière attention si l'on veut obtenir une bonne stabilité de la température. Il importe de faire passer un courant aussi faible que possible dans le contact à mercure du thermomètre, d'où la nécessité d'une amplification. De tels dispositifs sont maintenant classiques dans le montage des thermostats.

Les températures adoptées pour l'établissement des isothermes dans le ternaire à — 37,0°; — 30,0°; — 22,0°; — 12,0°; + 0,45 ° ont été maintenues sans difficulté à $\pm 0,10$ près pour les quatre premières et à 0,05° pour la dernière.

— L'isotherme 30,7 °C met en œuvre un thermostat à eau du modèle classique.

— Les isothermes 55,9°; 79,4°; 99,7°; 110°; 130°; 138°, ont été étudiées dans un thermostat constitué par une jaquette à ébullition de liquide. Le haut du réfrigérant est en relation avec un volumineux ballon calorifugé fermé par un tube manométrique mettant ainsi le bouilleur à l'abri des variations de la pression atmosphérique. Les liquides thermostatiques utilisés successivement dans la jaquette sont : l'acétone, le benzène, l'eau, le toluène, l'alcool isoamylique, le méta-xylène.

Tant que la température d'expérience n'excède pas 80 °C, le tube laboratoire est en verre pyrex. Au-dessus de cette température, le pyrex étant attaqué par les solutions alcalines, il devient néces-

saire d'opérer en tube d'argent pour éviter toute modification du système.

Le tube, de 18 mm de diamètre, est muni d'un agitateur axial et rotatif qui assure un bon brassage. Il est constitué soit par une baguette de verre terminé par une boucle, soit par une baguette d'argent de même forme quand la nécessité l'impose.

Afin d'éviter l'évaporation et, éventuellement, une dilution par condensation de la vapeur d'eau atmosphérique quand on travaille aux basses températures, l'agitateur coulisse dans un joint étanche de mercure adapté au bouchon de caoutchouc qui assure la fermeture du tube et le passage de l'agitateur (*fig. 3a*). De toute façon, l'éta-

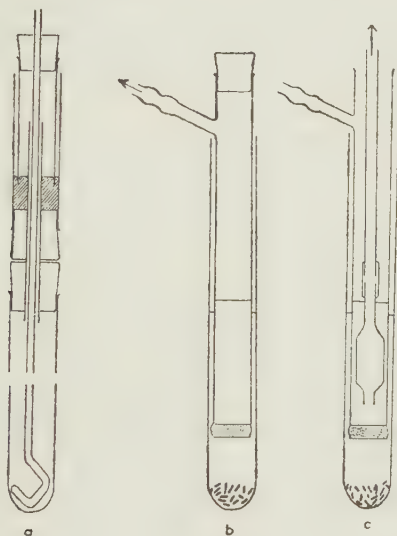


FIG. 3.

chété était imposée par le danger d'une carbonatation des solutions alcalines.

Un échantillon d'environ 30 grammes est introduit dans le tube laboratoire qu'il remplit au tiers. L'agitation énergique est maintenue de 12 à 18 heures dans le tube immergé dans le liquide thermostatique.

Lorsque l'équilibre est atteint, l'agitation est arrêtée, l'agitateur retiré, le tube rebouché. On laisse la solution décanter, puis la phase liquide limpide est prélevée rapidement à l'aide d'un instrument porté à la température de l'isotherme en étude. Cette technique est classique.

Mais le prélèvement des échantillons en tube opaque (tube d'argent) pose un problème plus difficile. Pour être sûr de ne pas entraîner de phases solides, il faut opérer au travers d'un filtre. Celui qui a été conçu dans ce but (*fig. 3b*) est formé par un tube de pyrex de 15 mm de diamètre et de 20 cm de long, fermé à sa base par une pastille de verre fritté. Il comporte une tubulure latérale à son extrémité supérieure. Porté à la température désirée, le dispositif est rapidement introduit dans le tube d'argent. L'extrémité supérieure est fermée par un bouchon de caoutchouc et la tubulure latérale raccordée à une trompe à eau en fonctionnement. La solution filtrée est ainsi aspirée dans le tube. On débouche et prélève la solution en introduisant une petite pipette qui a été tarée à l'intérieur d'un vase à peser. Celle-ci, remplie de liquide est à nouveau pesée avec son vase. On peut ainsi faire plusieurs prélèvements (*fig. 3c*).

§ 7. — Mesure des solubilités sous pression.

Dans le but de poursuivre l'étude du binaire $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CO}_3$ à des températures supérieures au point d'ébullition de la solution saturée (135°) j'ai utilisé un appareil de mesure des solubilités permettant de travailler sous pression. Cet appareil mis au point par Rollet et Bouaziz est une bombe en Nichrome très simplement organisée. Elle contient trois pièces mobiles en nichrome également; l'une sert de tube laboratoire, l'autre porte un filtre, la troisième est un vase de recueil pour la phase liquide. L'agitation est obtenue par des changements alternés et rapides de la vitesse de rotation de la bombe. Sous l'influence de la force centrifuge le fond conique du tube laboratoire est vidé : liquide et cristaux sont plaqués sur les parois verticales; puis la vitesse diminuant le tout retombe dans le fond conique. L'appareil est placé dans un thermostat à air. Quand l'équilibre est atteint, il suffit de renverser la bombe pour réaliser la filtration. Puis l'appareil est mis à refroidir.

§ 8. — Analyse des solutions.

Le prélèvement, pesé, est dilué et titré directement par l'acide chlorhydrique normal.

Quand on travaille dans le binaire $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CO}_3$, le dosage est très simple et l'acide versé jusqu'au virage de l'hélanthine, permet une détermination rapide de la teneur en carbonate.

Quand on passe au ternaire $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KOH}$ l'analyse revient à un dosage de potasse carbonatée. On le fait en présence de deux indicateurs colorés. Les virages successifs de la phénol-phaléine à zéro degré et de l'hélianthine permettent de calculer la composition pondérale exprimée en $\text{KOH} \%$ et en $\text{K}_2\text{CO}_3 \%$. Le virage de la phénol-phtaléine est difficile à saisir lorsque les mélanges sont riches en carbonate. Dans le cas de solutions faiblement carbonatées, ce virage est parfaitement net et l'erreur est faible pour un expérimentateur entraîné.

Les résultats donnés par cette méthode simple ont été à plusieurs reprises contrôlés par l'emploi d'une méthode gazométrique décrite récemment dans le *Bulletin de la Société Chimique* [11].

Le gaz carbonique du carbonate est libéré dans le vide par l'acide sulfurique. Une trompe à chute de mercure du type Sprengel permet de recueillir le gaz sec sur le mercure dans une éprouvette graduée. La méthode est précise et très sensible. On peut mesurer sur le mercure un volume de quelques centimètres cubes de gaz carbonique avec une précision voisine du centième.

La trompe de Sprengel est construite avec remontée automatique,

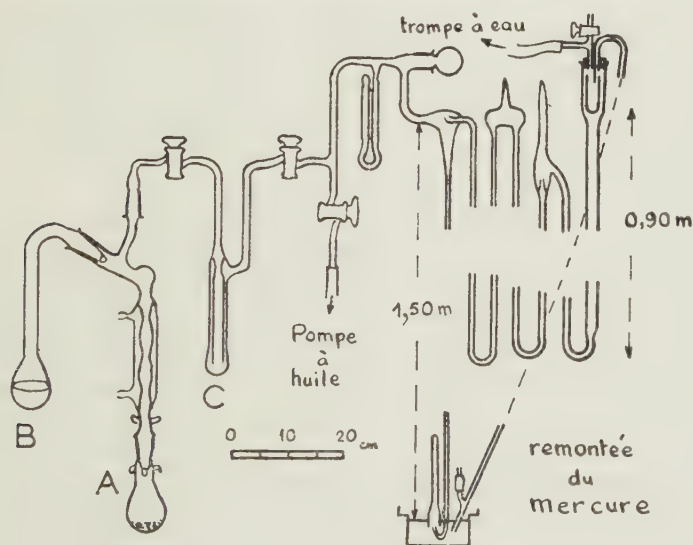


FIG. 4.

filtration du mercure, pièges à air. Une pompe à huile, protégée par un piège à eau (neige carbonique et trichloréthylène) permet de réaliser dans l'appareil un vide préliminaire (fig. 4). La prise d'essai

est pesée directement dans le ballon laboratoire (A) qui s'adapte à l'appareil par un rodage. Un autre ballon à col coudé (B) monté sur un rodage contient une cinquantaine de centimètres cube d'acide sulfurique à 50 %. Par simple rotation du rodage on peut déverser le contenu de ce ballon dans le précédent. Le vide préliminaire est fait en ouvrant toutes les deux minutes le robinet de la pompe à huile; il est achevé par la trompe de Sprengel. La vapeur d'eau est arrêtée dans un piège à neige carbonique (C). Vers la fin, on chauffe légèrement à la flamme, les ballons contenant l'échantillon et l'acide sulfurique afin d'achever le dégazage. Au bout d'environ une demi-heure, le claquement de la chute de Sprengel indique que l'appareil ne renferme plus d'air.

On fait alors pivoter le ballon contenant l'acide sulfurique sur son rodage, de telle façon que l'acide s'écoule lentement dans le ballon contenant la prise d'essai. On refroidit ce dernier dans l'eau glacée pour calmer la réaction de neutralisation. On recueille en une demi-heure environ, le gaz carbonique dans une éprouvette graduée, retournée sur la cuve de mercure dans laquelle débouche la trompe de Sprengel. La fin de l'opération est indiquée par le claquement de la chute du mercure. Après lecture du volume, on vérifie que le gaz contenu dans l'éprouvette est uniquement du gaz carbonique en introduisant dans la cloche une pastille de potasse et quelques gouttes d'eau. L'absorption totale prouve l'absence d'air et la validité de la mesure.

§ 9. — Identification de la phase solide.

En dehors de l'examen direct de la phase solide, les deux grandes méthodes d'identification sont : la méthode des « restes » décrite par Schreinemakers [12] et la méthode des « ensembles » proposée par Chrétien [13].

Les deux méthodes exploitent le fait que le point figuratif de la solution, le point « reste » et le point « ensemble » déterminent une droite qui, sur le diagramme passe par le point figuratif de la phase solide (si l'équilibre n'en comporte qu'une seule).

Le « reste » est ce qui garnit le fond du tube laboratoire, quand on en a retiré le plus possible de liqueur claire. C'est donc une pâte constituée par les cristaux de la phase solide imprégnés d'eau-mère. On détermine la composition globale de ce « reste » par analyse de la totalité de ce mélange.

Ce qu'on appelle l'« ensemble » est la composition globale du système connue lors même de sa confection.

Il importe bien entendu que cette composition ne soit pas modifiée au cours des manipulations (agitation, mise en décantation, prélèvement de la phase liquide). Cette composition peut souvent être connue avec une très grande précision, le mélange initial étant confectionné par pesée.

Dire a priori quelle méthode est la plus précise ou la plus commode est impossible; tout dépend du cas d'espèce. J'ai accordé la préférence à la méthode des « ensembles » pour les raisons suivantes :

Quand on travaille sur des solutions alcalines il faut s'efforcer d'éliminer les risques d'altération du système par carbonatation. La méthode des « ensembles » nécessitant moins de manipulations que celle des « restes » est supérieure à cet égard. En effet, quelle que soit la méthode adoptée, il faut préparer « un ensemble »; avec précision dans le premier cas, approximativement dans le second. Les temps d'agitation et de décantation à l'abri de l'air sont les mêmes dans les deux cas. Le système est peu exposé à la carbonatation pendant le prélèvement de la solution. Les manipulations sont terminées lorsque le point solution est obtenu, en ce qui concerne la méthode des « ensembles ». Les dangers de carbonatation sont plus nombreux dans la suite des opérations à exécuter pour obtenir le point « reste ». La protection du joint étanche est alors supprimée dans une atmosphère enrichie en gaz carbonique par le voisinage de la réserve de carboglace du thermostat. La détermination du point « reste » risque donc d'être entachée d'erreurs importantes. Ajoutons encore que le prélèvement correct d'un « reste » au-dessus de 80° est une opération très délicate.

L'utilisation de la méthode des « restes » conduit en principe à des résultats plus précis, de par la proximité des points « reste » et figuratif du solide. Cette précision est souvent illusoire puisque le point « reste » est moins sûr que le point « ensemble ». Ce dernier est en effet très précis, obtenu par pesée du carbonate anhydre pur et d'une solution de potasse titrée maintenue à l'abri de l'air. La petite quantité de carbonate contenue initialement dans cette solution est déterminée par la méthode gazométrique.

CHAPITRE II

LE SYSTÈME BINAIRE $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CO}_3$

L'étude du système binaire $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CO}_3$ a été reprise et complétée dans deux régions : celle des températures inférieures à 0° ; celle des températures supérieures au point d'ébullition de la solution saturée : $135,2^\circ$.

§ 1. — Branche de liquidus de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

La branche de liquidus avait été tracée entre $-36,4$ et $-6,3^\circ$ par une courbe a priori, sans faire intervenir de déterminations. J'ai pu la préciser par des mesures de solubilités. La technique utilisée a été décrite au chapitre I, paragraphe 6.

Les résultats expérimentaux sont indiqués sur la figure 1 par des cercles centrés. Ils sont groupés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Températures + 0	Composition pondérale K_2CO_3 %	Phase solide
$-30,5$	41,58	$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$-26,5$	42,35	—
$-20,7$	44,20	—
$-15,0$	46,40	—
$-8,8$	49,55	—

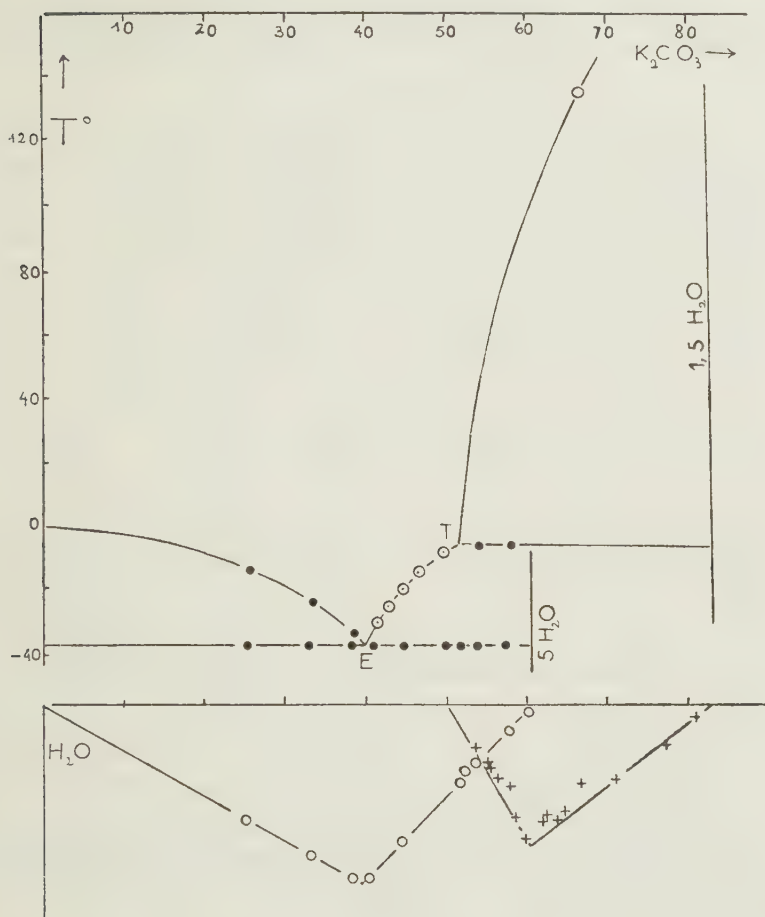


FIG. 1.

§ 2. — Étude de l'eutexie glace-Pentahydrate du carbonate de potassium.

Dix mélanges de composition comprise entre 25 et 61 % sont soumis à l'analyse thermique directe dans les conditions indiquées au chapitre 1 (A-§ 1).

Les mélanges sont préparés par pesée dans le tube laboratoire. Le carbonate de potassium anhydre et l'eau distillée sont introduits successivement de façon que la masse totale du mélange soit très voisine de 16 grammes.

Les résultats numériques sont groupés dans le tableau II et indiqués sur la figure 1 par des cercles pleins en bas de figure.

TABLEAU II.

N ^o	Composition pondérale K_2CO_3 %	Masse en g	Longueur de palier par unité de masse en mm/g	Température de l'Eutexie en °C	Température du deuxième accident en °C	Nature du deuxième accident
1	25,10	16,03	43,9	— 36,4	— 14,2	Fusion de la glace
2	33,45	16,01	59,1	— 36,4	— 23,8	
3	38,90	16,57	66,9	— 36,4	— 32,4	
4	40,89	16,16	69,1	— 36,4		Dissolution de $K_2CO_3 \cdot 5 H_2O$
5	45,80	16,02	53,3	— 36,4		
6	51,60	16,08	31,9	— 36,5		Décomposition péritectique de $K_2CO_3 \cdot 5 H_2O$
7	52,27	16,04	25,8	— 36,5	— 6,3	
8	54,20	15,75	23,0	— 36,4	— 6,3	
9	58,37	15,95	10,6	— 36,5	— 6,3	
10	60,87	16,03	3,0	— 36,6	— 6,3	

L'interprétation des courbes d'analyse thermique conduit à les grouper en deux lots :

a) Mélanges 1 à 3 : Exemple A sur la figure 2.

Les courbes montrent un palier d'eutexie presque horizontal de longueur croissante avec la teneur en carbonate du mélange. Après fusion, eutectique, remontée lente suivie d'une brisure traduisant la fin de fusion de la glace.

b) Mélanges 4 et 5 : Les courbes présentent des paliers d'eutexie de longueur décroissante. La lente remontée qui suit est interrompue par la brisure indiquant la disparition de la phase solide $K_2CO_3 \cdot 5 H_2O$.

c) Mélanges 6 à 10 : Exemple B, figure 2.

On remarque l'existence de deux paliers. Celui de l'eutexie de moins en moins important, mais encore nettement visible sur la courbe correspondant au mélange à 60,87 % en K_2CO_3 ; puis à la température — 6,3° le palier qui traduit la décomposition péritectique de l'hydrate $K_2CO_3 \cdot 5 H_2O$.

Les résultats numériques permettent de tracer le Tammann de l'eutexie (fig. 1, cercles non centrés).

Les longueurs de palier mesurées en millimètres sont rapportées

à 1 gramme de mélange. Elles sont portées en ordonnées, les compositions étant portées en abscisses.

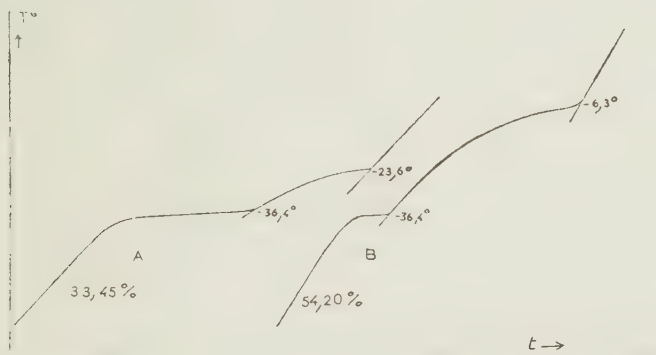


FIG. 2.

Le graphique de Tammann construit précise les coordonnées du point d'eutexie :

Composition pondérale K_2CO_3 %	40,4 °C
Température	— 36,4 °C

On constate que l'effet thermique devient nul pour une abscisse de 61 % de K_2CO_3 .

La composition pondérale de l'hexahydrate est	56,43 %
— du pentahydrate est	60,56 %

Cette première étude conduit à opter pour la formule



§ 3. — L'étude calorimétrique de la transition — 6,3 °C.

L'étude calorimétrique de la transition — 6,3 °C dont est responsable la décomposition de cet hydrate va permettre de préciser ce résultat.

Quinze mélanges, d'une masse voisine de 34 grammes ont été étudiés par analyse thermique différentielle dans les conditions expérimentales décrites au chapitre II (A, § 2). Ces mélanges sont préparés dans le tube laboratoire par pesée des constituants. Un tube à essais de 0,8 cm de diamètre, d'abord utilisé comme agitateur, afin de rendre le mélange homogène, est maintenu ensuite dans l'axe du

tube laboratoire pour servir de protège-couple. Le couple peut ainsi être introduit sans effort lorsque le mélange devient très consistant.

L'agitation n'est plus possible lorsque la composition du mélange devient supérieure à 60 %. Il faut alors prolonger le recuit assez longtemps pour que la transformation soit complète.

L'aspect des courbes obtenues a été décrit au chapitre II. La figure 3 représente celle qu'a donnée le mélange n° 1 à 54,01 %

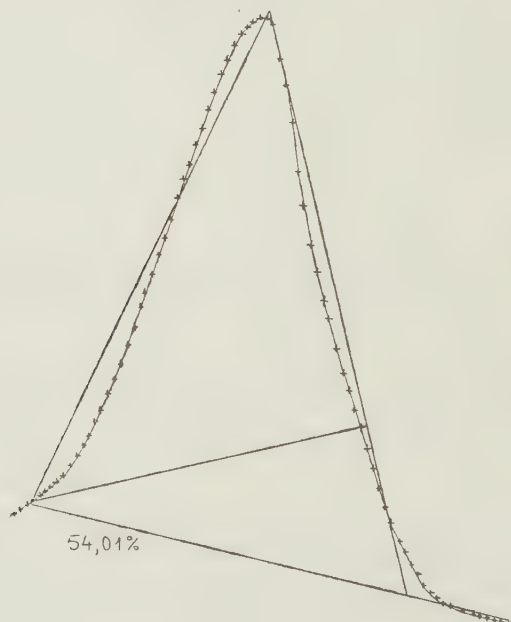


FIG. 3.

et montre le procédé d'intégration graphique à partir des formes géométriques simples avec addition ou soustraction des parties en excès ou en défaut.

Les résultats numériques sont groupés dans le tableau III.

Le Tammann construit en portant en abscisse les compositions pondérales et en ordonnées le nombre de centimètres carrés mesurant les surfaces des courbes, est reproduit en bas de la figure 1 (croix).

L'alignement est bon pour les mélanges d'une richesse en carbonate inférieure à 60 %. Au delà de cette teneur les points « dansent » un peu. La consistance des mélanges est telle que l'homogénéité est plus difficile à obtenir.

TABLEAU III.

N°	Composition pondérale K_2CO_3 %	Masse en g	Surface de la courbe en cm^2	N°	Composition pondérale K_2CO_3 %	Masse en g	Surface de la courbe en cm^2
1	54,01	33,85	116,6	9	61,57	33,87	283,0
2	55,67	33,90	156,4	10	63,82	33,90	302,7
3	56,60	33,85	193,3	11	65,04	33,81	278,0
4	58,00	33,85	222,0	12	67,04	34,00	216,0
5	58,50	33,90	245,0	13	71,22	33,80	177,0
6	58,98	33,92	282,5	14	77,05	33,75	110,0
7	59,95	33,86	350,3	15	81,50	34,50	20,0
8	61,12	34,00	293,6				

Le graphique de Tammann ainsi tracé permet de préciser les points importants suivants :

— Composition pondérale du Liquide à T — $6,3^\circ C$: 51,2 % K_2CO_3 .

— Composition pondérale de l'hydrate subissant la décomposition péritectique à cette température : 60,6 % K_2CO_3 : c'est celle de l'hydrate $K_2CO_3 \cdot 5 H_2O$.

— Composition pondérale de l'hydrate apparaissant au cours de cette décomposition : 83,6 % K_2CO_3 : c'est celle de $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$.

Les paliers d'invariance observés à $-6,3^\circ C$ traduisent donc la coexistence de ces trois phases entre lesquelles s'établit la réaction



§ 4. — Étude calorimétrique des transitions 147° et 153° .

Ces températures sont supérieures au point d'ébullition de la solution saturée de carbonate de potassium : $135,2^\circ$. Dans cette région, l'analyse thermique doit donc être conduite sous pression, en utilisant l'appareillage décrit au chapitre II (A, § 3).

Pour obtenir des résultats exploitables, il faut que les mélanges étudiés soient parfaitement homogènes. Cette condition s'est révélée d'une extrême importance au cours de cette étude.

Deux modes de préparation ont été retenus :

— Mélanges dont la composition pondérale est comprise entre 70 et 83 %. On fait cristalliser de l'hydrate $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ à partir de solutions saturées à l'ébullition. Au cours du refroidissement

rapide, la solution est agitée afin d'obtenir d'abondants petits cristaux. On les filtre sur entonnoir de verre fritté. Le magma cristallin, accompagné d'une quantité d'eau-mère variable, est rendu bien homogène puis rapidement introduit dans le tube laboratoire. Trois prélèvements sont faits en cours de remplissage. Leur dosage en indique la composition.

— Mélanges dont la composition pondérale est comprise entre 80 et 99 %. On les obtient en exposant du carbonate anhydre à l'air humide. Ce procédé peut être utilisé à Alger où l'air est presque toujours saturé de vapeur d'eau. Le carbonate est étendu en couches de 1 cm d'épaisseur sur une feuille de papier glacé. Il doit être brassé très fréquemment (deux fois par minute) pour que l'hydratation soit homogène.

Afin d'interrompre celle-ci à bon escient, on se réfère à des courbes établies à différentes températures. Elles indiquent la composition approximative des mélanges, en fonction du temps d'exposition. On soustrait la poudre à l'action de l'humidité ambiante quand on pense avoir atteint la composition souhaitée.

Le carbonate hydraté est enfermé dans un poudrier étanche. Deux prises d'essais sont faites au moment du remplissage du tube laboratoire et soumises au dosage.

On opère sur 35 grammes de produit.

L'analyse thermique des mélanges ainsi obtenus fournit des courbes aux paliers nets, facilement mesurables et reproductibles. Cette préparation minutieuse est nécessaire. Des essais faits au début sur des systèmes préparés directement dans le tube laboratoire par pesée de carbonate anhydre et d'eau ont conduit à des résultats peu réguliers.

L'examen des courbes d'analyse thermique a porté sur 65 mélanges de composition comprise entre 74 et 99 %.

Une première remarque s'impose quand on regarde rapidement l'ensemble des courbes obtenues : certaines d'entre elles présentent deux paliers très voisins, l'un à 147 °C, l'autre à 153 °C, révélant ainsi l'existence de deux transitions dont la proximité annonce un problème difficile à résoudre.

Un examen plus attentif permet de classer ces courbes en trois familles :

1°) De 100 à 94 % environ de carbonate, les courbes montrent un seul palier à 153° (exemple (a), fig. 4).

2°) De 94 à 84 % elles offrent deux paliers nettement séparés : l'un reconnu précédemment à 153° et dont l'importante diminue peu ;

l'autre à 147° dont la longueur croît avec la richesse en eau du mélange (exemple (b) et (c), fig. 4).

3^o) Entre 84 et 73 %. Les deux accidents existent mais tandis que le palier 147° est important et net, le palier 153° devient très incliné

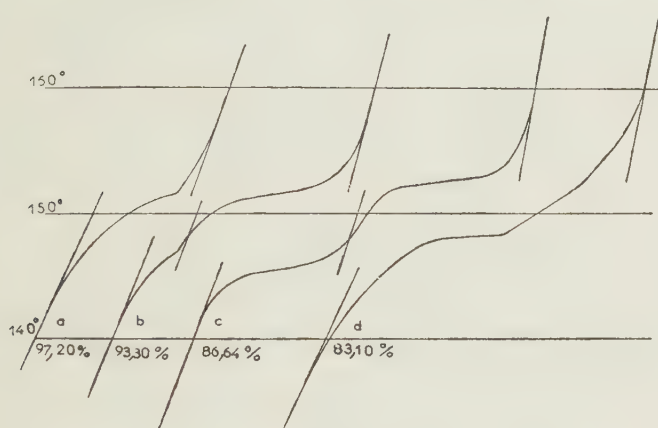
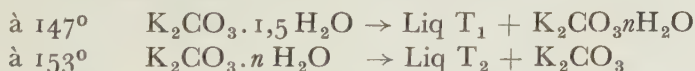


FIG. 4.

et la brisure terminale est difficile à délimiter (exemple (d) fig. 4).

Il semble bien que l'on soit en présence de deux transitions T_1 et T_2 dont les températures et les compositions sont voisines. Si toutes deux sont stables, on peut penser que celle qui se produit à 147° correspond à la décomposition péritectique de l'hydrate $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ au cours de laquelle apparaît un hydrate moins riche en eau; stable également. Cet hydrate subit à son tour une décomposition péritectique à la température de 153° pour faire place au carbonate anhydre.

On aurait ainsi deux réactions successives



Il restait donc, pour confirmer cette hypothèse de travail, à tracer les diagrammes des effets thermiques pour en déduire les compositions des liquides de transitions T_1 et T_2 , vérifier que l'hydrate $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ était bien responsable du premier phénomène d'invariance et enfin pour fixer la formule du nouvel hydrate $K_2CO_3 \cdot n H_2O$.

§ 5. — Diagramme des effets thermiques.

Si on essaye de tracer d'emblée deux graphiques de Tammann, l'un pour la transition 147° , l'autre pour la transition 153° ; on se

rend compte que dans de nombreux cas, la délimitation entre les deux paliers est difficile, voire même impossible à établir.

J'ai abordé ce problème en construisant d'abord un graphique

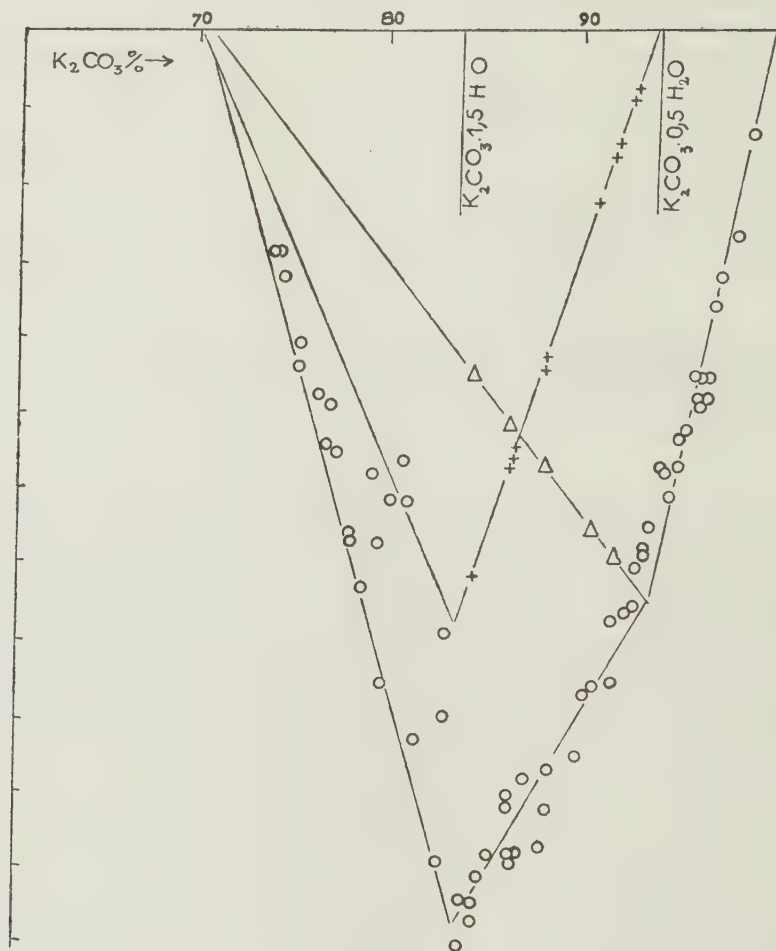


FIG. 5.

global où la longueur totale des deux paliers est portée en fonction de la composition. En pointant ensuite sur le même diagramme la longueur du palier 147° et celle du palier 153° dans les cas seulement où elles sont séparément mesurables (cas de la courbe C de la figure 4), j'ai pu déduire deux Tammann partiels.

Ces résultats sont reproduits sur la figure 5.

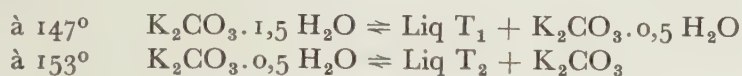
— Les longueurs mesurant la somme des paliers sont indiquées par des cercles.

— Les longueurs des paliers 147° par des croix.

— Les longueurs des paliers 153° par des triangles.

On voit que l'hydrate responsable de la périclitie 153° répond à la formule $K_2CO_3 \cdot 0,5 H_2O$.

Les réactions des deux décompositions péritectiques sont ainsi précisées :



§ 6. — Mesure des solubilités sous pression.

Au paragraphe précédent, les coordonnées des deux points de transition ont été obtenues par la construction graphique de Tamman.

$$\begin{array}{lll} T_1 & 147 \pm 1^{\circ} & \text{et } 70,0 \pm 0,8 \% \\ T_2 & 153 \pm 1^{\circ} & \text{et } 70,5 \pm 0,8 \% \end{array}$$

La précision obtenue sur la composition est médiocre. Dans le but d'améliorer la précision des abscisses et pour connaître l'allure du diagramme d'équilibre aux températures plus élevées, j'ai entrepris des mesures de solubilité sous pression.

L'appareillage a été sommairement décrit au chapitre I, § 7.

TABLEAU IV.

N ^o	T °C	Composition pondérale K_2CO_3	N ^o	T °C	Composition pondérale K_2CO_3
1	135,2	67,1	9	155	70,0
2	139,5	67,8	10	161	70,2
3	141	68,1	11	173	70,9
4	145	69,0	12	206	71,8
5	145,5	69,1	13	241	74,6
6	147,5	69,3	14	247	74,5
7	150	69,55	15	277	72,8
8	153	70,0			

Les résultats sont groupés dans le tableau IV et portés sur la figure 6. Une partie de la figure a été agrandie (côté droit) pour montrer le détail des points entre les températures 135 et 160° .

Les coordonnées des points de transition peuvent être maintenant précisées :

$$\begin{array}{ll} 147^{\circ} & \text{et} \quad 69,35 \pm 0,15 \%, \\ 153^{\circ} & \text{et} \quad 70,0 \pm 0,15 \%. \end{array}$$

Le point d'ébullition normal (point B sur la figure 6) a fait de son côté l'objet d'une détermination directe :

$$135,2 \pm 0,1 \quad \text{et} \quad 67,1 \pm 0,1 \%.$$

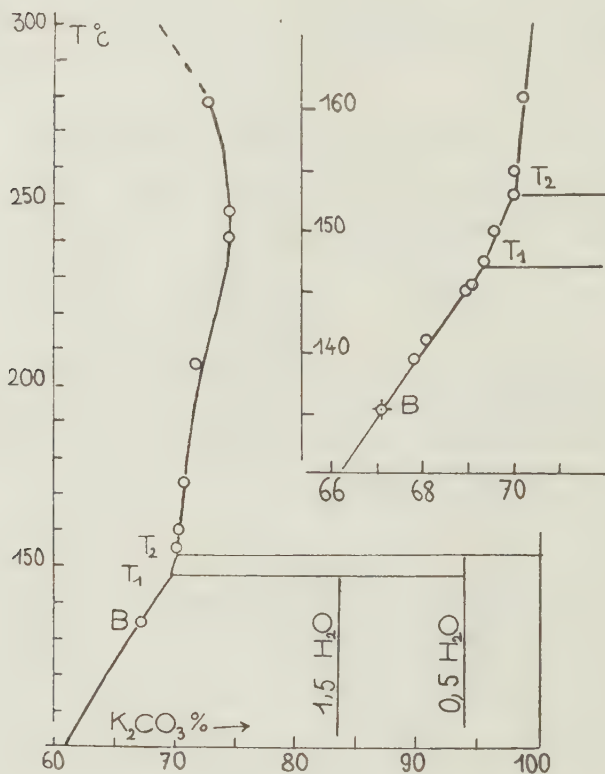


FIG. 6.

La branche de liquidus relative à la phase solide carbonate anhydre (au-dessus de 153° , fig. 6) présente un maximum de solubilité qui se situe vers 240° ($74,5 \%$ K_2CO_3).

Les mesures n'ont pas été faites au-dessus de 280° mais on peut admettre que la solubilité devient nulle vers 360° au voisinage du point critique de l'eau. Le fait a déjà été observé avec de nombreux sels et notamment avec le carbonate de sodium (Waldeck, Lynn et Hill).

§ 7. — Étude calorimétrique de l'hémihydrate.

J'ai entrepris une étude calorimétrique des chaleurs d'hydratation du carbonate de potassium dans le but de vérifier l'existence de l'hémihydrate mis en évidence au paragraphe 4 de ce chapitre.

Je me suis adressée à la mesure des chaleurs de dissolution. La chaleur de dissolution est évaluée par la variation de la température d'une masse d'eau constante, mise brutalement au contact d'une masse constante de carbonate plus ou moins hydraté.

Les mélanges sont préparés par hydratation de carbonate anhydre exposé à l'air humide avec renouvellement fréquent des surfaces de contact selon la technique déjà indiquée.

Les expériences sont faites dans un Dewar à col étroit de 200 cm³ contenant 150 cm³ d'eau à 28°. Une baguette de verre coudée à son extrémité, animée d'un mouvement rotatif, assure le brassage du liquide.

2 grammes de produit sont contenus dans une ampoule de verre mince, obtenue en soufflant une boule à une extrémité d'un tube de verre de 15 cm de long et de 8 mm de diamètre, fermé par un bouchon de caoutchouc.

Le tube est mis en place de façon que la boule plonge profondément dans le liquide entre l'agitateur et la cuvette d'un thermomètre Baudin gradué en centièmes de degré, qui complète le montage.

Lorsque l'équilibre thermique est réalisé, on commence à noter la température de l'eau, toutes les 30 secondes. Au bout de 5 minutes, on introduit rapidement une baguette de verre effilé dans l'ampoule, qu'on brise d'un coup sec. La baguette reste en place dans le Dewar. La température croît très rapidement, puis décroît lentement. On continue de la noter pendant une dizaine de minutes.

Une courbe est donnée à titre d'exemple : figure 7 (a).

1,991 gramme de carbonate de potassium à 97,70 % est dissous dans 150 cm³ d'eau à 28°. L'élévation de température $\Delta\theta$ est aisément mesurable entre les deux portions rectilignes qui précèdent et qui suivent l'accident. Elle est dans ce cas de 0,670°.

Quatorze mélanges de composition comprise entre 85 et 100 % de carbonate de potassium ont été étudiés dans des conditions expérimentales identiques. On a pu tracer figure 7 (b) les variations de $\Delta\theta$ en fonction de la composition. La courbe obtenue présente une brisure nette à 94 % de K_2CO_3 . On a donc une bonne confirmation de l'exis-

tence de l'hémyhydrate dont la composition pondérale est de 93,88 %.

On remarquera sur le graphique de la figure 7 (b) que le carbonate anhydre (composition 100) a donné des valeurs faibles. Cela s'explique

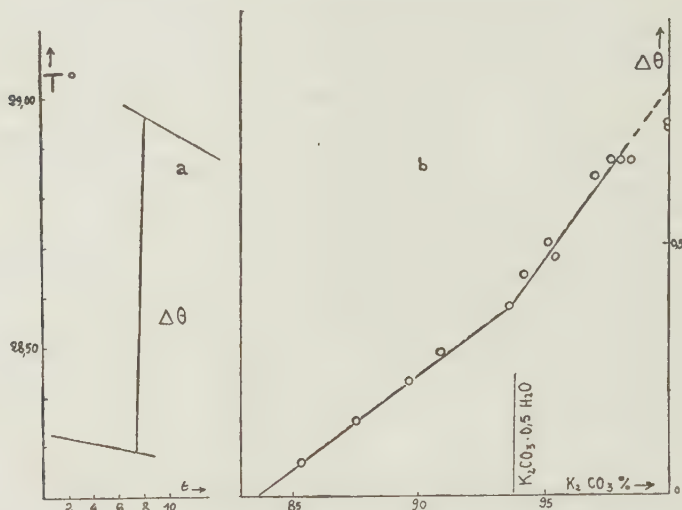


FIG. 7.

facilement par la quasi impossibilité de manipuler le carbonate rigoureusement anhydre qui fixe avec une extrême rapidité un peu d'humidité dès qu'il est au contact de l'air. Il aurait fallu un appareillage de protection pendant les manipulations.

Tout s'est passé comme si ce carbonate anhydre avait contenu au moment de la mesure 1 % d'humidité.

Une autre remarque concerne l'exploitation de ces mesures calorimétriques pour connaître les variations d'enthalpie accompagnant l'hydratation du carbonate de potassium :



A vrai dire les mesures ne sont pas suffisamment précises, ayant été entreprises dans un autre but. Mais il est possible de mesurer le rapport entre ces deux quantités de chaleur aussi bien dans la calorimétrie des paliers de transitions que dans la calorimétrie de la dissolution. Il faut ramener à la même masse de carbonate anhydre. On obtient alors, en désignant par 1 la chaleur de la première hydratation, la valeur 1,18 pour la seconde, dans le cas des transitions

143 et 157°; et 1,20, dans le cas de la dissolution. Ces valeurs sont semblables bien que relatives à des températures différentes 150 et 28°.

Si on admet 7 000 calories à 15° pour l'hydratation totale (moyenne à 50 calories près, des mesures de Forcrand [16] et de Thomsen [3]) on peut accorder sensiblement une valeur de — 3 200 calories pour la variation d'enthalpie de la première hydratation et — 3 800 calories pour la seconde.

§ 8. — Examen radiocristallographique.

L'existence de l'hémihydrate a été confirmée par l'examen radiocristallographique. Le diagramme de diffraction de rayons X fourni

TABLEAU V.

Examen radiocristallographique.

K ₂ CO ₃ anhydre		2 K ₂ CO ₃ 3 H ₂ O		K ₂ CO ₃ 0,5 H ₂ O	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	Intensité
7,0	2	6,9	16	6,9	Très très faible
5,5	2	3,88	2	5,48	Faible
3,39	6	3,47	8	4,82	Très faible
2,97	16	3,22	6	3,36	Moyenne
2,80	100	3,01	24	3,26	Moyenne
2,61	32	2,90	6	3,15	Moyenne
2,37	16	2,76	100	3,10	Très très faible
2,31	8	2,56	5	2,95	Moyenne
2,18	6	2,47	2	2,875	Forte
2,09	14	2,33	14	2,780	Très forte
1,99	10	2,26	8	2,707	Très très faible
1,85	8	2,18	16	2,610	Assez intense
1,77	3	2,09	2	2,555	Assez intense
1,70	3	2,02	3	2,415	Moyenne
1,67	2	1,96	2	2,362	Assez intense
1,61	3	1,88	5	2,296	Moyenne
1,55	2	1,85	5	2,267	Moyenne
1,50	2	1,78	8	2,211	Faible
1,41	5	1,74	2	2,090	Forte
1,31	2	1,71	2	1,989	Forte
		1,65	3	1,890	Assez intense
		1,61	3	1,857	Moyenne
		1,54	2		
		1,49	2		
		1,40	3		
		1,35	3		
		1,32	2		
		1,29	2		
		1,27	2		

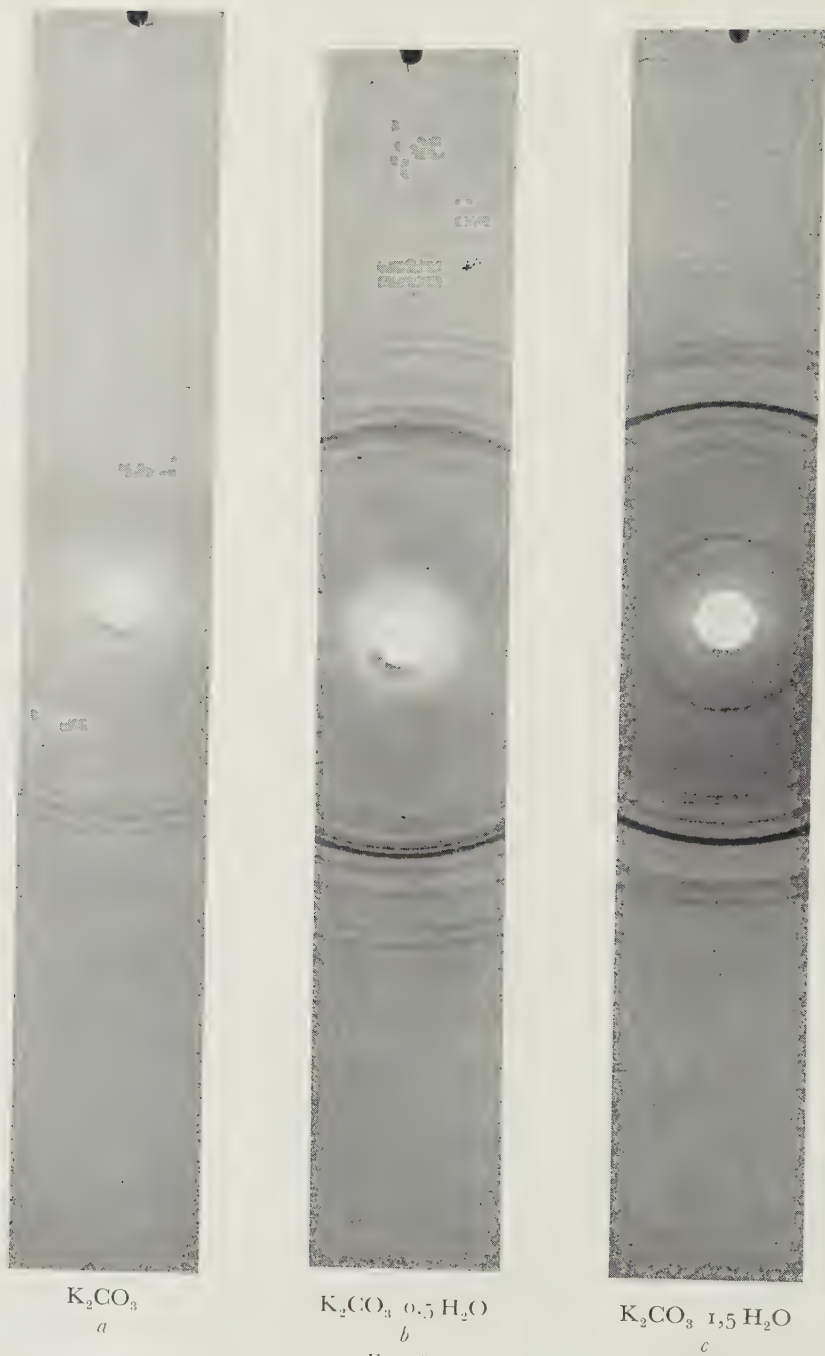


FIG. 3.

par cette espèce diffère de ceux qui ont été obtenus à partir de carbonate anhydre et de l'hydrate $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$. La poudre cristalline soumise à l'examen a été extraite d'un des tubes scellés ayant subi l'analyse thermique sous pression. Le tube choisi contenait un produit titrant au départ 95,2 % de K_2CO_3 . La courbe d'analyse thermique enregistrée présentait à la température de 153° un palier très net attribué à la décomposition péritectique de l'hémihydrate.

L'appareil utilisé pour cet examen est un Phillips Micrometallix (chambres de 360 mm de circonférence, rayonnement monochromatique Cu $K\alpha$ filtré).

La figure 8 groupe les diagrammes de Debye et Scherrer fournis par le carbonate anhydre (*a*), l'hydrate $K_2CO_3 \cdot 0,5 H_2O$ (*b*) et l'hydrate $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ (*c*). Le cliché (*b*) montre la superposition des raies du carbonate anhydre et de l'hémihydrate. Il n'a pas été possible d'obtenir le diagramme de ce dernier composé seul.

CHAPITRE III

LE SYSTÈME TERNAIRE $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KOH}$ DESCRIPTION DES ISOTHERMES

Les résultats obtenus pour chacune des isothermes sont groupés en tableaux. Les compositions indiquées sont pondérales et exprimées en pourcentages. La première ligne représente toujours le pourcentage en carbonate (K_2CO_3) % et la deuxième le pourcentage en potasse (KOH %).

La troisième colonne indique la nature des phases solides en équilibre avec les solutions saturées.

Dans la quatrième colonne une lettre majuscule renvoie éventuellement à un point porté sur la figure.

Les figures représentant ces isothermes sont tracées sur le triangle de référence des compositions. Ce triangle est rectangle et isocèle. Je l'ai préféré au triangle équilatéral pour utiliser le papier millimétrique ordinaire. Le sommet de l'angle droit correspond alors à un constituant privilégié : le solvant Eau.

En abscisse sont portés les pourcentages pondéraux du carbonate de potassium et en ordonnée les pourcentages en potasse.

Pour bien préciser les sens des termes dont je ferai usage au cours de la description des isothermes, je souligne tout de suite l'expression « solution invariante ». Une telle solution est en équilibre avec deux phases solides pour une pression arbitrairement fixée (la pression atmosphérique) et pour une température délibérément choisie (celle de l'isotherme). Pour fixer ainsi deux grandeurs variables il faut disposer d'au moins deux degrés de liberté.

Rappelons que la loi des phases est exprimée par la relation : $v = n + 2 - \varphi$. v , représente la variance, n , le nombre de constituants indépendants, φ , le nombre de phases. La nécessité de disposer d'au moins deux degrés de liberté conduit aux relations : $v \geq 2$,

d'où $\varphi \geq 3$; quand $v = 2$, $\varphi = 3$. Les trois phases en équilibre peuvent être par exemple, la solution et deux phases solides. Tout est alors déterminé et cet équilibre est invariant pour la pression et la température choisies. Une partie de ces résultats a fait l'objet d'une publication au *Bulletin de la Société Chimique* [18].

§ 1. — Isotherme — 37°C.

Les phases solides qui se sont déposées à cette température sont suivant les concentrations des ensembles étudiés : la glace, les deux hydrates du carbonate de potassium : $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ et $K_2CO_3 \cdot 5 H_2O$ et le tétrahydrate de la potasse : $KOH \cdot 4 H_2O$.

L'isotherme présente quatre branches. Le long de SC de la glace se dépose. En C : solution invariante en équilibre avec les phases

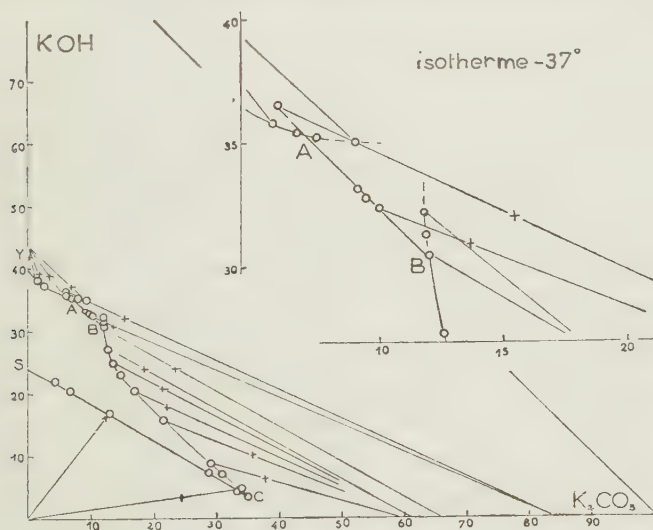


FIG. 1.

solides : Glace et $K_2CO_3 \cdot 5 H_2O$. Suivant CB les solutions sont saturées en $K_2CO_3 \cdot 5 H_2O$, le prolongement de cette branche correspond au dépôt métastable de ce pentahydrate. Les directions : Point solution-point « ensemble » convergent bien vers le point figuratif de l'hydrate $K_2CO_3 \cdot 5 H_2O$ confirmant ainsi cette composition obtenue au chapitre précédent. En B : solution invariante laissant précipiter les deux hydrates du carbonate.

Le long de la branche BA l'hydrate $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ se dépose.

TABLEAU I.
Isotherme — 37 °C.

Ensemble	Solution	Phases solides	Fig. 1	Ensemble	Solution	Phases solides	Fig. 1
	0,00 24,10	Glace	S	23,40 24,06	11,95 30,55	$K_2CO_3 \cdot 5 H_2O$ $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$	B
	4,18 21,95	—		20,00 26,00	11,82 31,40	$K_2CO_3 \cdot 5 H_2O$	
	6,40 20,44	—			11,80 32,30	—	
12,50 16,30	12,82 16,75	—		13,59 31,03	10,00 32,40	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$	
	28,55 7,50	—			9,40 32,80	—	
	33,30 4,77	—			9,10 33,20	—	
	35,0 3,70	Glace $K_2CO_3 \cdot 5 H_2O$	C		6,65 35,45	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ $KOH \cdot 4 H_2O$	A
	33,91 4,60	$K_2CO_3 \cdot 5 H_2O$		15,40 32,10	5,90 36,60	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$	
	30,80 7,12	—		7,10 36,94	9,00 35,11	$KOH \cdot 4 H_2O$	
37,60 6,32	28,85 8,85	—			7,45 35,30	—	
35,60 10,15	21,56 15,83	—		3,56 38,77	5,75 35,82	—	
22,04 17,80	16,65 20,52	—		0,54 42,22	1,35 38,43	—	
	14,65 22,90	—			0,00 40,00	—	Y
21,30 20,90	13,40 25,13	—					
18,45 23,91	12,60 27,40	—					

En A : nouvelle solution invariante correspondant à l'apparition d'une nouvelle phase solide : $\text{KOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Selon AY dépôt de $\text{KOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ seul. Dans l'angle droit de la figure 1, la portion YAB agrandie met en évidence les prolongements métastables des branches YA; AB; BC. Ceci permet de préciser les invariants dont les compositions sont indiquées dans le tableau I.

Isotherme — 35,5 °C.

La branche du tétrahydrate de la potasse et la position de l'invariant $\text{KOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ ont seules été déterminées; dans le but de préciser le domaine du tétrahydrate lors de l'établissement du diagramme polythermique. Le tableau I' rassemble ces quelques résultats.

TABLEAU I'.
Isotherme — 35,5 °C.

Ensemble	Solution	Phases solides
0,55 41,70	1,04 39,59	$\text{KOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
3,00 39,60	4,51 37,54	—
2,70 40,50	5,40 37,10	$\text{KOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

§ 2. — Isotherme — 30 °C.

A cette température les « ensembles » conduisent aux phases solides suivantes : la glace, les deux hydrates du carbonate de potassium et le dihydrate de la potasse : $\text{HOK} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

La température étant supérieure à celle de l'Eutexie Eau-pentahydrate du carbonate de potassium, la branche de glace RS est isolée.

Suivant la branche XB les solutions saturées laissent déposer le pentahydrate du carbonate. La branche est encore ici suffisamment

TABLEAU II.
Isotherme — 30 °C.

Ensemble	Solu- tion	Phases solides	Fig 2	Ensemble	Solu- tion	Phases solides	Fig. 2
	0,00 21,60	Glace	S	29,20 19,95	21,10 23,00	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$	
	5,25 18,90	—		23,90 22,20	20,30 23,60	—	
10,59 12,57	12,55 14,77	—		18,32 27,95	12,30 30,44	—	
19,01 9,85	20,50 10,55	—		12,50 33,83	5,45 37,30	—	
	28,03 5,70	—		4,20 40,50	3,30 40,95	—	
30,15 2,87	32,0 3,13	—			3,10 41,90	—	
	37,10 0,00	—	R		2,75 42,40	—	
	40,55 0,00	$K_2CO_3 \cdot 5 H_2O$	X		2,52 42,83	—	
34,25 7,57	31,60 8,30	—		4,20 45,50	2,40 43,41	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ $KOH \cdot 2 H_2O$	A
33,30 9,74	28,30 11,45	—		3,08 46,10	2,38 43,46	—	
31,82 12,65	24,12 15,90	—		5,31 43,16	2,31 43,46	—	
28,32 15,33	21,70 18,45	—			2,34 43,40	—	
28,25 17,20	18,30 22,60	—		2,02 45,10	2,11 43,46	$KOH \cdot 2 H_2O$	
20,06 23,04	17,85 24,30	—		1,82 44,70	1,90 43,50	—	
19,50 24,20	17,82 25,27	—		0,62 45,50	0,90 44,30	—	
23,12 23,40	17,79 25,72	$K_2CO_3 \cdot 5 H_2O$ $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$	B		0,00 45,00	—	Y

importante pour que le faisceau des directions solutions-« ensembles » puisse apporter un renseignement précis sur la composition de l'hydrate. La formule $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ est une fois de plus confirmée.

En B : solution invariante en équilibre avec les deux hydrates du carbonate.

Le long de BA : points figuratifs des solutions en équilibre avec $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$. Le prolongement de cette branche au delà de B

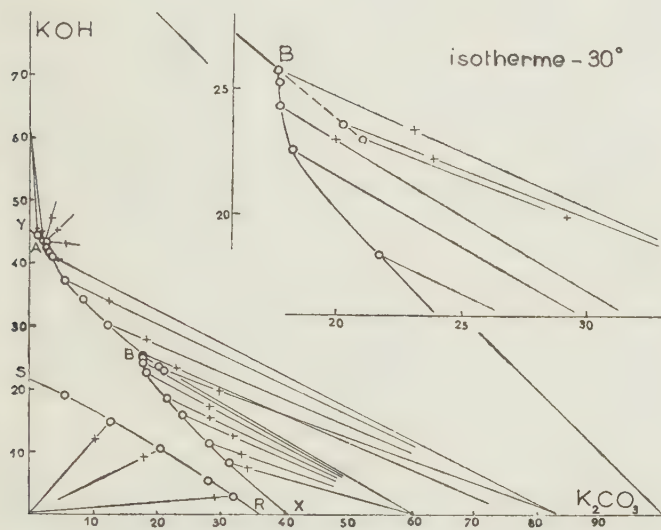


FIG. 2.

permet de préciser la composition de l'Invariant (diagramme à grande échelle dans l'angle droit de la figure).

En A : apparition d'une deuxième phase solide $\text{KOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Le long de AY dépôt de cet hydrate seul comme le prouve la convergence des directions « solution »-« ensemble » vers le point 60,90 de l'axe de la potasse.

§ 3. — Isotherme — 22 °C.

Phases solides identifiées. La glace, les deux hydrates du carbonate de potassium et le dihydrate de la potasse.

La branche de glace SR diminue d'importance, ainsi que la branche XB du pentahydrate du carbonate. Les points solutions situés sur XB forment avec les points « ensembles » correspondants un

TABLEAU III.

Isotherme — 22 °C.

Ensemble	Solution	Phases solides	Fig. 3	Ensemble	Solution	Phases solides	Fig. 3
	0,00 18,25	Glace	S	37,08 10,72	30,00 13,80		
3,60 14,07	4,20 16,39	—		38,20 12,80	27,90 17,90	—	
8,84 8,76	12,00 11,90	—		48,20 4,13	44,34 4,03	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$	
15,07 6,93	18,15 8,35	—			43,20 5,48	—	
20,70 5,52	22,20 5,90	—		45,34 7,02	40,20 7,90	—	B
21,96 3,36	25,91 3,95	—		32,34 16,27	27,20 17,80	—	
26,00 2,00	28,72 2,30	—		20,42 26,99	13,15 30,15	—	
	32,20 0,00	—	R	20,59 30,98	5,35 38,25	—	
	43,80 0,00	$K_2CO_3 \cdot 5 H_2O$	X	5,58 42,20	2,60 43,77	—	
47,25 3,00	38,50 5,19	—			2,20 44,60	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ $KOH \cdot 2 H_2O$	A
	36,92 6,44	—		3,31 48,70	2,13 44,40	—	
38,20 8,23	33,66 9,88	—		0,69 50,03	1,02 44,83	$KOH \cdot 2 H_2O$	
42,22 6,79	32,80 10,50	—			0,00 45,60	—	Y

faisceau de droites convergeant bien vers le point figuratif de l'hydrate et confirment une fois encore cette formule.

La position de l'invariant B est obtenue par interpolation avec

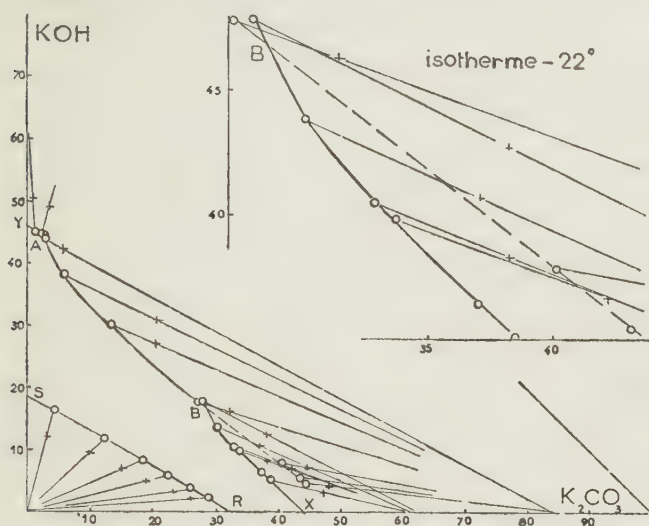


FIG. 3.

une grande précision. (Agrandissement dans l'angle droit de la figure 3.) La solution B en équilibre avec les deux hydrates du carbonate a pour composition :

K_2CO_3	28,35 %
KOH.....	16,90 %

Le long de AB et de son prolongement métastable : précipitation de l'hydrate $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$. En A : solution invariante en équilibre avec les cristaux de $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ et de $KOH \cdot 2 H_2O$. Suivant la branche AY très courte le dihydrate de la potasse précipite seul.

§ 4. — Isotherme — 12 °C.

Phases solides reconnues : la glace, les deux hydrates du carbonate de potassium et le dihydrate de la potasse.

L'allure de cette isotherme rappelle celle de la précédente. On remarque la moindre importance de la branche de glace SR et la

TABLEAU IV.
Isotherme — 12 °C.

Ensemble	Solution	Phases solides	Fig. 4	Ensemble	Solution	Phases solides	Fig. 4
	0,00 12,50	Glace	S	42,10 9,85	38,80 11,80	$K_2CO_3 \cdot 5 H_2O$	
3,42 7,42	4,84 10,36	—		50,00 4,90	43,20 5,90	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$	
6,30 6,90	8,30 9,00	—		45,10 9,32	36,45 11,30	—	
11,05 6,06	12,10 6,60	—		37,42 12,83	33,00 14,00	—	
13,78 5,18	14,55 5,39	—			31,30 15,40	—	
14,83 3,40	17,17 3,91	—		36,17 14,00	30,80 15,80	—	
14,20 2,60	18,00 3,20	—		40,43 14,62	26,71 19,20	—	
	23,80 0,00	—	R	40,00 16,85	19,00 25,30	—	
	47,70 0,00	$K_2CO_3 \cdot 5 H_2O$	X	30,55 25,10	7,00 36,10	—	
	42,90 4,65	—		39,00 23,00	4,70 40,20	—	
46,22 4,24	41,50 6,00	—			2,10 45,50	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ $KOH \cdot 2 H_2O$	A
47,95 4,12	40,90 6,80	—		5,71 49,20	2,07 45,50	—	
45,09 5,40	40,33 7,32	—		0,70 51,67	1,20 46,20	$KOH \cdot 2 H_2O$	
47,54 5,04	40,00 8,10	—			0,00 47,50	—	Y
48,05 5,20	39,60 8,70	$K_2CO_3 \cdot 5 H_2O$ $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$	B				

diminution sensible de la branche XB le long de laquelle le pentahydrate du carbonate de potassium précipite à l'état stable et métastable.

Le long de BA l'hydrate $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ précipite sous forme métastable, puis stable.

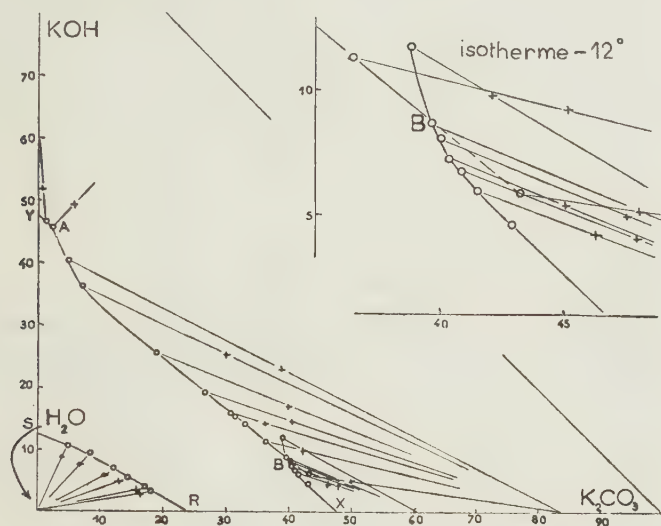


FIG. 4.

A l'intersection de ces deux branches on détermine très exactement par interpolation la composition de la solution invariante B (partie agrandie dans l'angle droit de la figure).

Composition pondérale :

K_2CO_3	39,60 %
KOH.....	8,70 %

En A : nouvelle solution invariante en équilibre avec les phases solides : $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$, $KOH \cdot 2 H_2O$. Le long de AY le dihydrate précipite seul.

§ 5. — Isotherme 0,45 °C.

Phases solides identifiées : l'hydrate $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ et le dihydrate de la potasse.

L'isotherme présente deux branches. L'une très longue AX où les solutions sont en équilibre avec $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$. L'autre BC, le

TABLEAU V.
Isotherme 0,45 °C.

Ensemble	Solution	Phases solides	Fig. 5	Ensemble	Solution	Phases solides	Fig. 5
	51,25 0,00	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$	X	36,20 22,00	11,10 33,60	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$	
50,23 2,85	47,20 3,10	—		25,38 30,84	5,03 41,08	—	
47,96 6,04	42,15 6,95	—		30,32 29,78	2,84 44,84	—	
45,27 7,48	40,60 8,39	—			2,36 46,10	—	
45,10 8,88	37,86 10,35	—		30,21 30,71	2,31 46,75	—	
40,43 12,83	31,55 15,70	—		4,00 48,67	1,89 47,70	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ $KOH \cdot 2 H_2O$	A
	25,45 20,42	—			1,87 47,60	—	
40,22 15,88	23,86 21,83	—		0,85 51,80	1,25 48,00	$KOH \cdot 2 H_2O$	
23,30 24,95	17,70 27,30	—			0,00 48,95	—	Y

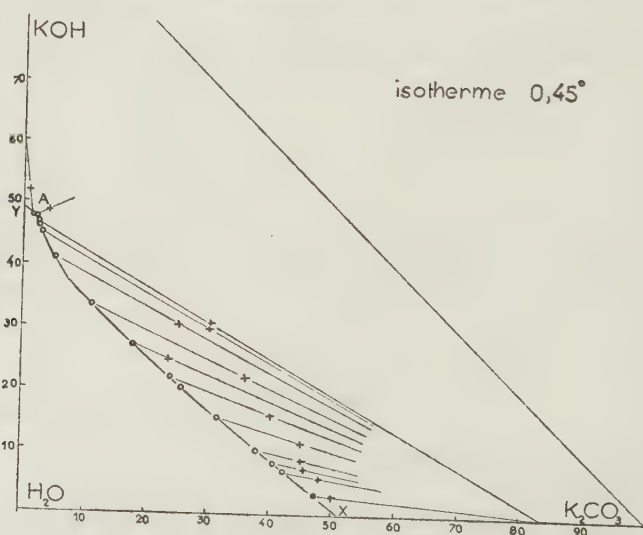


FIG. 5.

long de laquelle le dihydrate de la potasse précipite. En A : solution invariante en présence de deux phases solides. Le long de la branche AX une vérification intéressante de la formule de l'hydrate $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ a été possible par convergence des directions solution- « ensemble ». Ainsi qu'il a été indiqué au chapitre I, certains chimistes hésitaient encore il y a peu de temps entre deux formules d'hydrate : 2 et $1,5 H_2O$. C'est cette dernière formule qui est correcte.

Les isothermes suivantes établies à des températures croissantes apportent toutes la même confirmation et la précision augmente avec l'importance grandissante de la branche AX.

§ 6. — Isotherme $30,7^\circ C$.

Phases solides en équilibre avec les solutions saturées.

— L'hydrate $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$, le dihydrate $KOH \cdot 2 H_2O$ et sous forme métastable le monohydrate $KOH \cdot H_2O$.

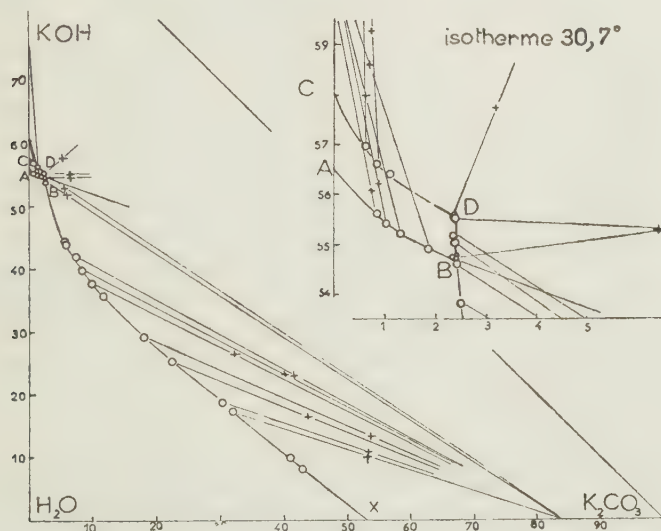


FIG. 6.

Très longue branche XBD correspondant à l'hydrate $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$. En B : la solution invariante est en équilibre avec l'hydrate $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ et le dihydrate de la potasse. La branche AB stable correspond aux solutions saturées en $KOH \cdot 2 H_2O$.

TABLEAU VI.

Isotherme 30,7 °C.

Ensemble	Solution	Phases solides	Fig. 6	Ensemble	Solution	Phases solides	Fig. 6
	53,31 0,00	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$	X	4,45 53,50	2,38 55,03	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$	
	43,00 8,20	—		5,13 53,65	2,40 54,70	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ $KOH \cdot 2 H_2O$	B
	40,76 9,90	—			2,38 54,58	—	
53,04 10,06	31,80 17,44	—			2,37 54,60	—	
	31,93 17,29	—		6,47 55,28	2,39 54,74	—	
53,00 10,75	30,40 18,80	—		0,73 58,53	1,90 54,93	$KOH \cdot 2 H_2O$	
42,80 17,04	22,40 25,40	—		0,63 57,98	1,30 55,20	—	
53,89 13,50	18,10 29,20	—		0,72 56,07	0,84 55,63	—	
26,36 28,79	11,67 35,90	—		0,87 56,20	1,00 55,38	—	
31,98 26,52	9,66 37,77	—			0,00 56,50	—	A
29,84 27,50	9,22 38,00	—		6,47 55,28	2,38 55,51	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ $KOH \cdot H_2O$	D
40,04 23,29	8,31 39,80	—		3,20 57,72	2,37 55,60	—	
42,48 22,38	6,95 42,00	—			1,09 56,40	$KOH \cdot H_2O$	
	5,50 44,00	—		0,76 59,25	0,89 56,62	—	
	5,30 44,40	—		0,63 57,98	0,68 56,98	—	
8,08 50,30	2,50 53,85	—		0,72 58,86	0,80 56,66	—	
5,07 53,48	2,38 55,21	—			0,00 58,00	—	C

En C : un autre invariant se manifeste, il est métastable. Le monohydrate de la potasse et l'hydrate $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ en sont responsables. La branche DC représente l'équilibre métastable, où les solutions abandonnent le monohydrate $KOH \cdot H_2O$. La partie agrandie dans l'angle droit illustre cette particularité.

§ 7. — Isotherme 55,9 °C.

Les phases solides qui apparaissent sont : l'hydrate $K_2CO_3 \cdot 1,5 HO$ et le monohydrate de la potasse.

Le premier précipite des solutions saturées dont les teneurs per-

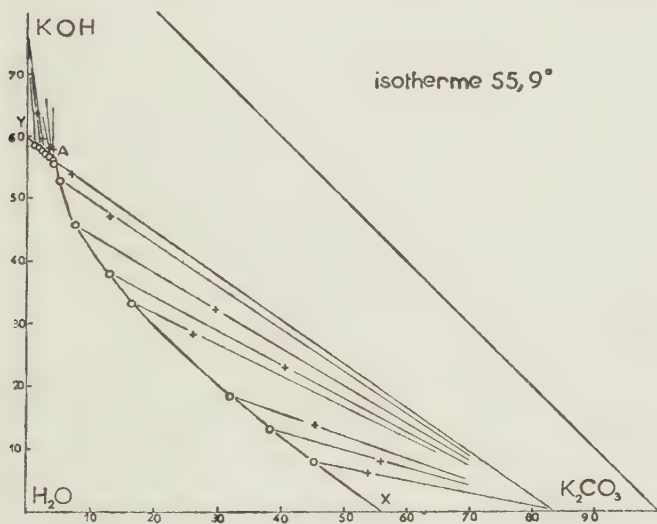


FIG. 7.

mettent de tracer la branche XA. En A : les deux solides sont en équilibre avec la solution invariante.

Le second se sépare des solutions dont les compositions s'alignent sur AY.

Le long de AX les points solutions forment avec les points « ensembles » un éventail de directions convergeant remarquablement vers la composition 83,65 % de l'axe du carbonate de potassium, point représentatif de l'hydrate $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$.

TABLEAU VII.
Isotherme 55,9 °C.

Ensemble	Solution	Phases solides	Fig. 7	Ensemble	Solution	Phases solides	Fig. 7
	55,80 0,00	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$	X	3,94 57,98	3,80 56,30	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ $KOH \cdot 2 H_2O$	A
53,80 6,22	45,30 8,10	—			3,77 56,25	—	
55,39 8,26	38,50 13,40	—		3,00 58,56	3,75 56,25	—	
45,33 13,80	32,20 18,60	—		2,60 59,80	3,20 56,70	$KOH \cdot H_2O$	
26,25 28,70	16,60 33,40	—			2,75 57,20	—	
40,51 22,80	12,91 38,00	—		2,41 57,72	2,58 57,48	—	
29,70 32,70	7,40 45,80	—		1,95 59,18	2,33 57,54	—	
13,30 47,78	5,10 52,87	—		2,10 58,82	2,30 57,60	—	
5,90 53,90	4,20 55,00	—		1,30 63,00	1,80 58,05	—	
4,60 55,80	3,85 56,00	—		1,00 59,70	1,10 58,60	—	
7,00 54,00	3,87 56,20	—			0,00 60,00	—	Y

§ 8. — Isotherme 79,4 °C.

Phases solides reconnues : l'hydrate $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$, le carbonate de potassium anhydre et le monohydrate de la potasse.

Le premier de ces solides est en équilibre avec les solutions dont les points représentatifs se groupent le long de XB et sur son prolongement métastable BC.

Le carbonate anhydre précipite à partir des « ensembles » conduisant aux points solutions définissant la courte branche BA.

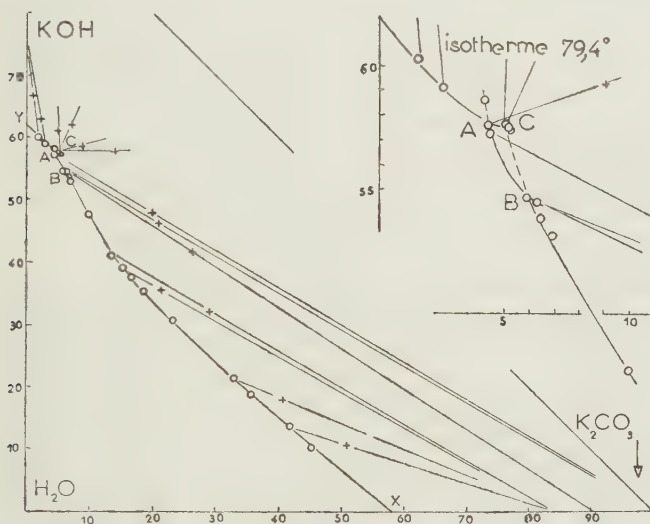


FIG. 8.

La convergence des couples de points vers l'abscisse 100 % de carbonate permet de mettre en évidence l'existence de cette partie de courbe qui risquerait, sans cela, d'être confondue avec BC. La partie agrandie du diagramme, dans l'angle droit de la figure, montre l'existence de la portion BA prolongée de part et d'autre des invariants par des points métastables. Elle met également en évidence la partie métastable BC de la branche de l'hydrate du carbonate et l'invariant métastable C, où la solution de composition C est en équilibre avec l'hydrate du carbonate et le monohydrate de la potasse.

L'invariant B est stable, la solution correspondante laisse déposer simultanément le carbonate anhydre et son hydrate $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$.

TABLEAU VIII.
Isotherme 79,4 °C.

Ensemble	Solution	Phases solides	Fig. 8	Ensemble	Solution	Phases solides	Fig. 8
	58,40 0,00	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$	X		6,47 53,85	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$	
	45,24 10,57	—		26,2 41,7	5,85 53,85	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ K_2CO_3	B
50,80 10,75	41,67 13,68	—		20,80 46,60	6,26 54,60	K_2CO_3	
	35,60 18,90	—		19,84 48,25	4,42 57,24	—	
40,46 18,03	32,68 21,38	—			4,18 58,60	—	
	22,92 30,70	—		8,67 58,82	4,25 57,80	K_2CO_3 $KOH \cdot H_2O$	A
	18,38 35,31	—		5,00 61,00	5,13 57,60	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ $KOH \cdot H_2O$	C
	16,45 37,60	—		7,00 62,00	5,12 57,60	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ $KOH \cdot H_2O$	
21,13 35,74	15,17 39,06	—		14,00 58,00	5,10 57,58	—	
28,80 32,20	13,58 41,05	—		2,20 62,85	2,56 59,07	$KOH \cdot H_2O$	
	9,95 47,74	—		1,20 66,70	1,63 60,36	—	
	7,06 53,17	—			0,00 62,00	—	Y

L'invariant A, également stable, représente une solution abandonnant les deux phases solides : carbonate anhydre et monohydrate de la potasse. Le long de la branche CAY le monohydrate de la potasse précipite seul.

§ 9. — Isotherme 99,7° C.

Précipitation suivant la composition des « ensembles », de l'hydrate du carbonate $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$, du carbonate de potassium anhydre et du monohydrate de la potasse.

L'allure générale rappelle celle de l'isotherme précédente. La branche XB où les solutions sont saturées en hydrate $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ perd de l'importance au profit de la partie AB où l'on voit le carbonate anhydre précipiter.

En B : solution invariante en équilibre avec le carbonate anhydre et son hydrate.

TABLEAU IX.
Isotherme 99,7 °C.

Ensemble	Solution	Phases solides	Fig. 9	Ensemble	Solution	Phases solides	Fig. 9
	61,00 0,00	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$	X	25,59 42,60	7,65 52,86	K_2CO_3	
50,80 9,60	47,80 10,66	—		23,87 45,24	6,24 55,75	—	
54,14 14,20	31,63 25,20	—		12,72 53,65	4,76 58,60	—	
36,00 24,38	28,45 27,90	—		6,60 58,32	3,95 60,00		
40,40 25,45	19,88 37,60	—		8,40 62,30	3,75 60,80	K_2CO_3 $KOH \cdot H_2O$	A
35,86 29,46	16,66 41,39	—		5,00 63,20	3,80 60,80	—	
30,21 36,00	12,65 46,80	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ K_2CO_3	B	0,60 69,00	1,08 61,97	$KOH \cdot H_2O$	
33,36 34,47	12,43 46,65	—		0,35 72,00	0,68 62,45	—	
					0,00 63,20	—	Y

En A : Invariant pour lequel les deux phases solides sont le car-



FIG. 9.

bonate anhydre et le monohydrate de la potasse. Le long de AY ce monohydrate précipite seul.

§ 10. — Isotherme + 130 °C.

Phases solides identifiées : l'hydrate $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, le carbonate anhydre et le monohydrate de la potasse.

Physionomie générale rappelant celle des deux précédentes isothermes. L'importance de la branche XC de l'hydrate $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ décroît, tandis que la longueur de la branche CA du carbonate anhydre devient prépondérante.

En C : solution invariante en équilibre avec le carbonate anhydre et son hydrate $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$.

C'est encore le carbonate anhydre qui précipite des solutions situées sur la branche BG.

On trouve à cette température deux branches où les solutions saturées sont en équilibre avec le monohydrate de la potasse. Ce sont YA située au-dessous du point figuratif de cet hydrate et BZ où se rencontrent des solutions plus riches en potasse que le monohydrate.

TABLEAU X.
Isotherme 130 °C.

Ensemble	Solution	Phases solides	Fig. 10	Ensemble	Solution	Phases solides	Fig. 10
	67,00 0,00	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$	X	17,90 50,60	5,71 59,19	K_2CO_3	
52,06 13,60	48,33 15,17	—		15,00 55,70	4,60 63,20	—	
	44,20 19,34	—		10,35 60,00	3,90 64,20	—	
	39,94 22,20	—		5,10 72,58	3,32 66,10	K_2CO_3 $KOH \cdot H_2O$	A
49,77 20,75	33,26 28,92	$K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ K_2CO_3	C	6,10 66,90	3,20 66,20	—	
61,03 14,65	33,27 28,77	—		0,50 72,58	1,35 67,06	$KOH \cdot H_2O$	
40,68 25,20	33,20 28,60	—			0,00 68,80	—	Y
50,15 23,08	29,60 32,50	K_2CO_3			0,00 82,80	—	Z
35,65 30,07	28,50 33,40	—		0,80 79,0	1,64 81,60	—	
33,80 33,78	21,35 40,26	—		1,45 80,20	1,92 81,40	—	
40,20 31,24	17,60 42,90	—		12,00 71,50	2,07 80,86	$KOH \cdot H_2O$ K_2CO_3	B
	13,50 48,00	—		12,07 71,86	2,05 81,40	K_2CO_3	
29,80 40,20	11,24 50,61	—		8,12 77,90	1,80 83,60	—	
17,57 48,14	8,26 53,80	—			0,00 87,80	KOH	U
	7,50 55,70	—					

Deux invariants A et B ont également été mis en évidence. Tous deux figurent des solutions abandonnant conjointement le carbonate

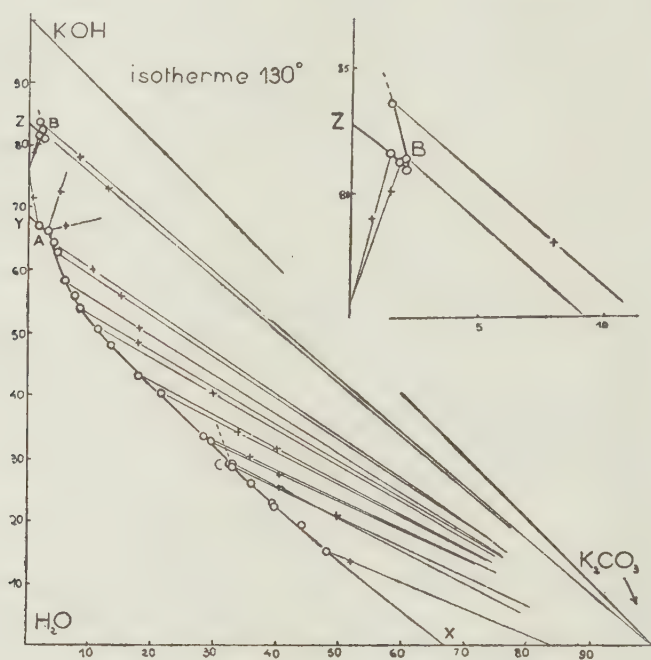


FIG. 10.

anhydre et le monohydrate de la potasse. A cette température, nettement supérieure à celle de l'Eutexie binaire Potasse-Monohydrate de la potasse (99°), la présence de ces deux branches était attendue.

§ 11. — Isotherme 110° et isotherme 138°C .

Afin de préciser le domaine du monohydrate de la potasse dans le diagramme polythermique, deux portions d'isotherme ont été tracées aux températures de 110 et 138° .

— A 110° on a mis en évidence, comme l'indique la figure, les deux invariants A et B pour lesquels les solutions sont en équilibre avec le carbonate anhydre et le monohydrate de la potasse.

Les deux branches AY et BZ du monohydrate ont été tracées ainsi qu'une petite portion de la branche BG où l'on voit le carbonate anhydre en équilibre avec des solutions à haute teneur en potasse.

— A 138° les branches du monohydrate de la potasse A'Y' et Z'B' se rapprochent l'une de l'autre. Les invariants A' et B' ont été obtenus, ainsi que la totalité de la branche B'G' le long de laquelle les solutions à forte concentration en potasse abandonnent du carbonate anhydre.

TABLEAU XI.

Isotherme 110°.

Ensemble	Solution	Phases solides	Fig. 11
	0,00 65,40	KOH.H ₂ O	Y
6,55 64,50	3,62 62,49	KOH.H ₂ O K ₂ CO ₃	A
	0,00 85,60	KOH.H ₂ O	Z
0,57 81,60	0,84 83,81	—	
3,69 79,10	1,66 82,95	KOH.H ₂ O K ₂ CO ₃	B
3,10 80,45	1,57 83,10	—	
4,90 81,20	1,40 83,75	K ₂ CO ₃	
	0,00 87,30	KOH	U

Isotherme 138°.

Ensemble	Solution	Phases solides	Fig. 11
	0,00 71,20	KOH.H ₂ O	Y'
5,17 67,84	3,05 68,44	KOH.H ₂ O K ₂ CO ₃	A'
	0,00 81,20	KOH.H ₂ O	Z'
0,32 79,50	0,60 80,75	—	
1,85 78,15	2,30 78,81	—	
3,25 77,50	2,35 78,47	KOH.H ₂ O K ₂ CO ₃	B'
	2,30 81,05	K ₂ CO ₃	
5,20 81,50	2,15 84,17	K ₂ CO ₃ KOH	G'
	0,00 88,00	KOH	U'

L'invariant G' a été déterminé : la solution saturée qu'il figure est en équilibre avec le carbonate de potassium et la potasse anhydres. Ce point permet de tracer la branche U'G' de la potasse anhydre. Il apporte, de surcroît, un renseignement intéressant pour l'établissement du diagramme polythermique.

Remarque 1 : Lorsqu'en 1927 Hill et Miller ont attribué à l'hydrate riche en eau, la formule K₂CO₃.6 H₂O, ils l'ont fait sur la

foi de deux mesures. Ils ont utilisé la méthode des « ensembles ». Mais l'expérimentation a été insuffisante et les conditions d'application n'ont pas été les meilleures. En effet les deux « ensembles » sont si voisins en composition qu'ils en constituent pratiquement

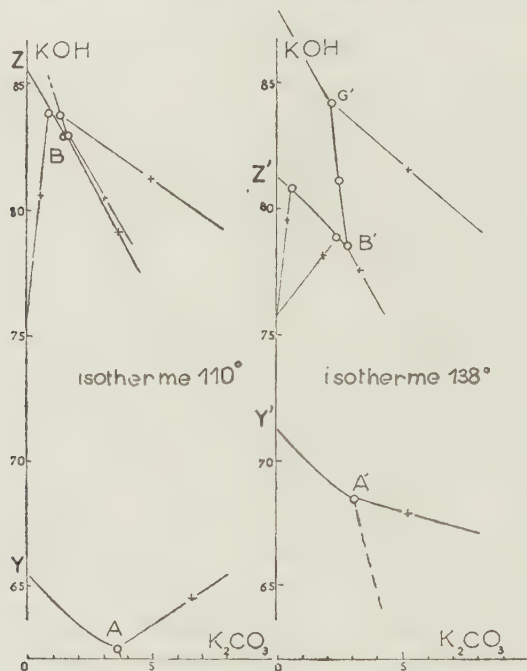


FIG. 11.

un seul. D'autre part, ces deux mesures ont été faites à -18° . A cette température, la branche de l'hydrate en cause a déjà une certaine importance, mais à des températures plus basses, la branche est beaucoup plus longue et la conodale extrême donne avec l'axe des abscisses un angle de plus en plus grand. C'est l'importance de cet angle qui conditionne la précision sur la détermination de la phase solide.

L'examen du réseau d'isothermes décrit dans ce chapitre montre qu'à -37° les conditions sont réalisées pour obtenir une bonne vérification de la formule de cet hydrate qui, dans chaque cas, a été reconnu comme un pentahydrate.

Remarque 2 : Dans le mémoire publié récemment par Hostalek et Kasparova, on constate que les auteurs ont tracé les isothermes 20° ,

40°, 60°, 80°, 100° en déterminant uniquement les points solutions. Ils n'ont utilisé ni la méthode des ensembles, ni celle des restes et cela les a conduits à des conclusions incomplètes et erronées.

Les deux seules phases solides qu'ils mentionnent sont : l'hydrate du carbonate $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ et le dihydrate de la potasse. L'examen des figures publiées ici montre que le dihydrate de la potasse précipite des solutions saturées aux températures inférieures à 30°. Pour les isothermes établies à des températures supérieures c'est toujours le monohydrate de la potasse qui a été identifié et cela sans ambiguïté grâce à la méthode des « ensembles ». En effet, les directions « ensembles »-solutions convergent vers l'ordonnée 75,70 % sur l'axe de la potasse. Composition qui est celle du monohydrate. Pour les isothermes comprises entre — 30° et + 30,7° c'est le dihydrate qui précipite. On le constate par la convergence des directions « ensembles »-solutions vers le point figuratif de cet hydrate, soit : 60,9 % sur l'axe de la potasse.

Enfin, se privant de tout contrôle, ces auteurs n'ont pu mettre en évidence l'apparition de la phase carbonate anhydre, que j'ai reconnue dès 80°, et dont le domaine prend de plus en plus d'importance avec l'élévation de la température.

CHAPITRE IV

DIAGRAMME POLYTHERMIQUE RÉGION DES TEMPÉRATURES INFÉRIEURES A 0°C

Les onze isothermes décrites au chapitre précédent sont des coupes horizontales du diagramme polythermique, pratiquées parallèlement au plan triangulaire des compositions et perpendiculairement à l'axe vertical de la température.

Le diagramme triangulaire s'appuie sur les faces d'un prisme droit de base triangulaire. Les faces sont les plans des trois systèmes binaires : $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$, $\text{KOH} - \text{K}_2\text{CO}_3$.

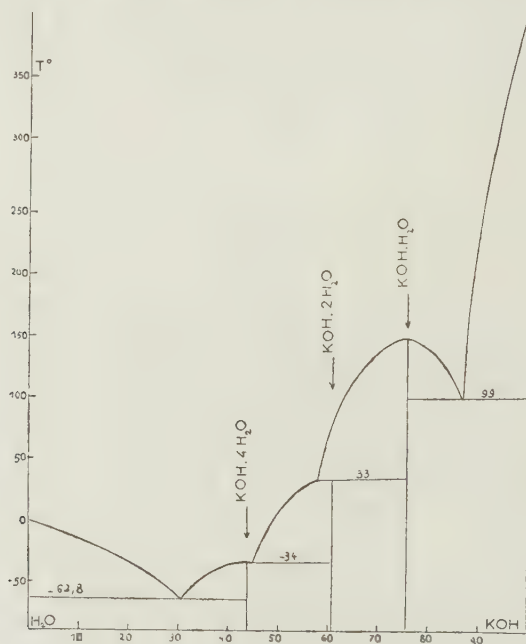


FIG. I.

— Le binaire $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CO}_3$ a été étudié dans le chapitre II de ce travail.

— Le binaire $\text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$ (*fig. 1*) a fait l'objet d'une récente mise au point de Cohen-Adad et Michaud [14] qui ont repris et complété les mesures de Pickering [15].

Il présente trois eutexies :

Glace — $\text{KOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	— 62,8°	30,90 % KOH
$\text{KOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$..	— 34°	45,2 % KOH
$\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$	99°	87 % KOH

et un point de transition

$\text{KOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$...	33°	58,1 % KOH
---	-----	------------

L'hydrate $\text{KOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ est à fusion congruente à — 33,7° ainsi que l'hydrate $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, à 149°.

Le binaire $\text{KOH} - \text{K}_2\text{CO}_3$ doit être publié prochainement par Rollet, Cohen-Adad et Saïd. Le carbonate de potassium montre une transformation à 410° qui semble bien correspondre à un changement

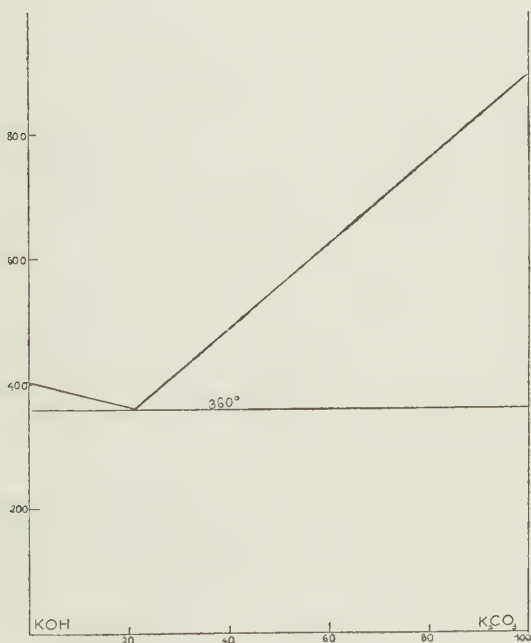


FIG. 2.

de phase. Ce binaire (*fig. 2*) n'interviendra ici que par son point d'eutexie. 360 °C, $\text{K}_2\text{CO}_3 = 22 \%$.

Projection du diagramme polythermique sur le plan des compositions (fig. 3).

Cela revient à superposer dans le même triangle de référence les différents isothermes; à tracer ensuite les courbes spatiales qui représentent les intersections des différentes nappes et à déterminer les points triples (communs à trois nappes), où les courbes spatiales se rencontrent.

Le réseau des isothermes s'étend de -37°C à 138°C . Il permet de tracer en partie les domaines des phases solides reconnues dans cet intervalle de températures.

Ces huit phases solides identifiées sont :

La Glace que nous désignerons par la suite par la lettre G,	
Le tétrahydrate de la potasse	symbole K_4
Le dihydrate de la potasse	symbole K_2
Le monohydrate de la potasse	symbole K_1
La potasse anhydre	symbole K_0
Le pentahydrate du carbonate de potassium ...	symbole C_5
L'hydrate $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$	symbole $C_{1,5}$
Le carbonate de potassium anhydre	symbole C_0

Leur domaines se coupent deux à deux suivant douze courbes spatiales qui sont les lieux des solutions en équilibre avec les deux solides.

Certaines de ces courbes spatiales sont issues d'un invariant binaire et aboutissent à un point triple. D'autres joignent deux points triples entre eux. Ces courbes passent par les points des isothermes que nous avons appelés « invariants » en spécifiant bien alors le sens restreint attribué à ce vocable dans le cas où la pression et la température étaient toutes deux fixées.

Jalonnées par de nombreux points connus en température et en composition, ces courbes sont donc en partie définies dans l'intervalle de température -37° , $+138^{\circ}$. Les douze courbes spatiales se coupent trois à trois en six points triples qui sont les Invariants ternaires : points figuratifs d'une solution en équilibre avec les trois phases solides des domaines limitrophes.

Un simple examen du diagramme rassemblant les onze isothermes permet de préciser que quatre de ces invariants sont compris dans cet intervalle de température et que les deux autres sont situés à des températures inférieures.

Ces quatre invariants déjà circonscrits sont :

L'eutectique $K_0C_0K_1$ entre les températures 99 et 80° ;

L'invariant $K_1C_0C_{1,5}$ entre 80 et 56° ;

L'invariant $K_1K_2C_{1,5}$ entre 33 et 30° ;

L'invariant $K_2K_4C_{1,5}$ entre -34° et $-35,5^{\circ}$.

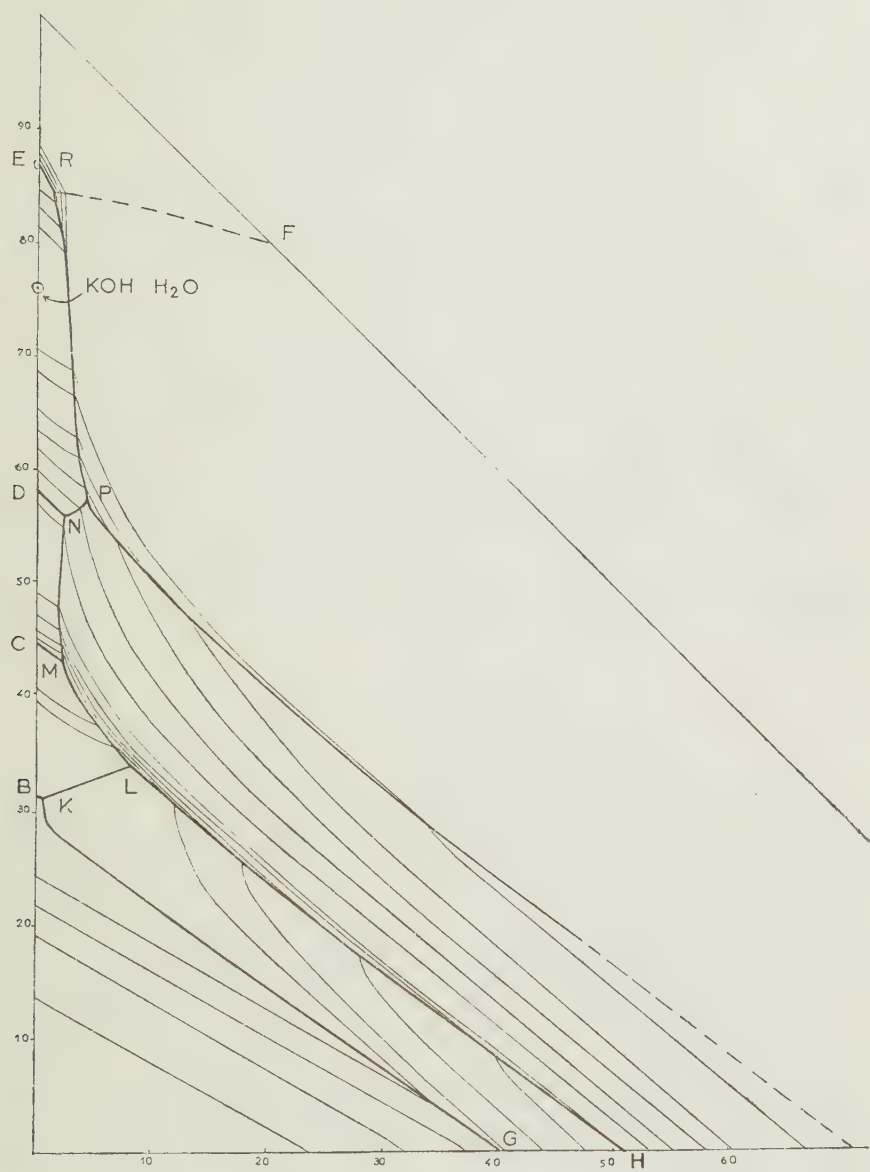


FIG. 3.

Pour les deux autres, en considérant l'isotherme -37° (*fig. 1*, chap. III) on constate que l'hydrate $C_{1,5}$ y donne encore une courte branche. On remarque également qu'en extrapolant les points métastables des branches K_4 et C_5 on arrive à définir assez exactement un « invariant » métastable dont ces deux hydrates sont responsables à cette température. La faible longueur de la branche de $C_{1,5}$ et la proximité de « l'invariant » métastable permettent de penser que le point triple $C_{1,5}$, C_5 , K_4 se situe entre -37° et -45° .

Au-dessous de cette température d'invariance, les isothermes qu'on pourrait tracer ne comporteraient plus que trois branches : l'une de glace G , l'autre de tétrahydrate de la potasse K_4 , la troisième de pentahydrate du carbonate de potassium C_5 . L'invariant ternaire en équilibre avec ces trois solides sera un eutectique se situant nécessairement à une température inférieure à $-62,8^{\circ}\text{C}$, celle de l'Eutectique binaire GK_4 . Une vaste portion du diagramme polythermique restait donc à explorer au-dessous de -37° .

Au-dessous de cette température, l'emploi de la méthode des solubilités ne s'imposait plus. J'y ai renoncé, l'entretien du thermostat devenant pénible et trop coûteux, et j'ai fait appel à l'analyse thermique pour déterminer des points sur les courbes spatiales.

A. — PRINCIPE DE LA MÉTHODE.

Cette méthode appliquée à un système ternaire devient d'une interprétation difficile lorsque les constituants offrent des binaires riches en combinaisons, surtout si celles-ci sont à fusion non congruente. On peut l'employer avec fruit quand l'allure générale du diagramme est connue et les domaines des phases déjà ébauchés. Elle est surtout précieuse pour tracer les courbes spatiales, qui limitent la nappe de glace, en y déterminant des points en température et en composition.

Cette méthode exploite les renseignements fournis par les courbes d'analyse thermique de mélanges dont les points figuratifs s'alignent sur celui d'une phase solide.

Soit par exemple (*fig. 4 (a)*) une famille de mélanges M_1 , M_2 , M_3 , M_4 s'alignant sur le point figuratif de l'eau. Pour tous ces mélanges le rapport $\frac{K_2CO_3 \%}{KOH \%}$ est constant et égal à $\text{tg } \alpha$.

Soumis au refroidissement, certains de ces mélanges (M_1 , M_2 et M_3) laissent d'abord déposer de la glace à des températures décrois-

santes T_1, T_2, T_3 (première brisure) (fig. 4 (c)). Leur solidification se poursuit ensuite d'une façon identique, les points figuratifs des solutions évoluent sur la nappe de glace suivant la même voie de solidification. Ils rencontrent la courbe spatiale au même point G_1

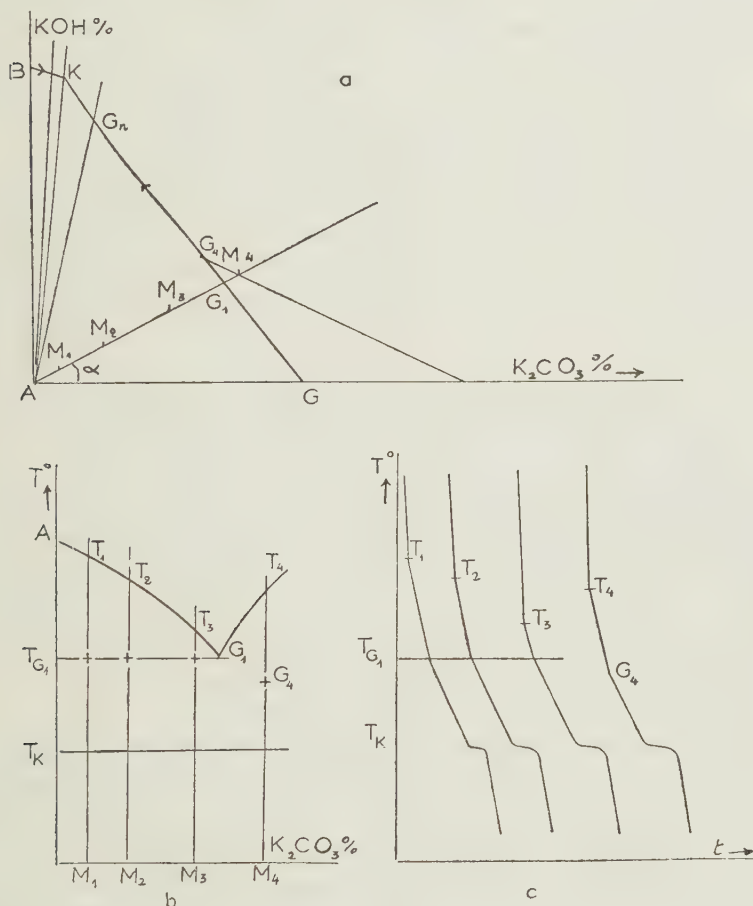


FIG. 4.

où apparaît le deuxième solide (deuxième brisure TG_1). Ils suivent ensuite cette courbe jusqu'au palier d'invariance ternaire à la température TK .

Les mélanges tels que M_4 , pour lesquels le premier solide qui apparaît n'est pas la glace, donneront des courbes d'analyse thermique différentes. En particulier la température du deuxième accident ne sera pas TG_1 .

Pour déterminer le point G_1 en composition, on tracera un graphique (*fig. 4 (b)*) en portant la composition, en carbonate pour cent des mélanges, en abscisse, et les températures des accidents en ordonnée.

Si M_1 , M_2 , M_3 , M_4 sont suffisamment voisins, la composition de G_1 sera connue avec précision.

Remarque 1: pour faciliter l'exposé du principe de cette méthode, j'ai décrit les phénomènes thermiques au refroidissement, mais l'analyse thermique a toujours été faite au réchauffement.

Remarque 2: le graphique (*b'*) de la figure 4 dessine la coupe du diagramme polythermique par le plan vertical passant par la droite $AM_1M_2M_3$.

La courbe $A T_1T_2T_3G_1$ est la coupe de la nappe de Liquidus par ce plan.

La droite TG_1G_1 est la trace du conoïde du solidus et la droite TK est la trace du plan horizontal d'Eutexie ternaire. Seul le point G_4 n'appartient pas ce à plan vertical.

On définit plusieurs familles de mélanges en faisant croître l'angle α . On détermine de cette façon des points qui jalonnent la courbe spatiale GK . La température d'apparition du deuxième solide va en diminuant d'un point à l'autre et tend vers celle de l'invariant ternaire. A partir d'une certaine valeur de l'angle α , la température de ce deuxième accident croît. On arrive ainsi à encadrer le point K et à déterminer sa composition graphiquement.

Cette méthode peut être généralisée.

Quand on veut préciser les courbes spatiales qui limitent la nappe de Liquidus d'une combinaison, on peut déterminer des points de ces courbes en préparant des familles de mélanges alignés sur le point figuratif de cette combinaison et en les soumettant à l'analyse thermique. C'est en étudiant des familles de solutions centrées sur le point du Tétrahydrate de la potasse que la courbe spatiale KL a pu être tracée.

L'application de cette méthode est délicate si la combinaison est à fusion non congruente.

Le dispositif expérimental est celui qui a été décrit au chapitre I A, § 1. Les mélanges ont subi un recuit allant de 5 heures à 12 heures, précédé d'un séjour d'une demi-heure dans l'air liquide. Ce traitement a pour but de faire cristalliser les solutions riches en potasse qui ont tendance à donner des verres.

Préparation des familles de Mélanges.

1) Alignés sur le point figuratif de l'eau.

On prépare une solution telle que le rapport $\frac{\text{KOH } \%}{\text{K}_2\text{CO}_3 \%} = \text{tg } \alpha$.

Les mélanges tels que $M_1M_2M_3$, M_4 sont obtenus par pesée dans le tube laboratoire de quantités calculées de solutions mère et d'eau.

2) Alignés sur le point figuratif du tétrahydrate de la potasse.

Les mélanges étudiés sont obtenus par pesée dans le tube laboratoire d'une solution ternaire convenable et d'une solution de potasse maintenue à l'abri du gaz carbonique de l'air et titrant 43,8 % de KOH (composition du tétrahydrate).

3) Alignés sur le point figuratif du pentahydrate du carbonate de potassium.

Il a fallu procéder ici d'une façon différente; la solubilité du carbonate de potassium dans l'eau ne permettant pas de préparer une solution à 60,56 % à la température ambiante.

On prépare un mélange ternaire dans lequel les pourcentages sont de Y en potasse et de X en carbonate. On détermine la concentration C de la solution de potasse à ajouter pour obtenir une famille s'alignant sur le point figuratif du pentahydrate en appliquant la relation :

$$\frac{C}{60,56} = \frac{Y}{60,56 - X}.$$

La solution de potasse à C % conservée à l'abri de l'air sera ajoutée en proportion variable pour obtenir les différents mélanges soumis à l'analyse thermique.

B. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

§ 1. — Courbe spatiale GK.

— Huit familles de mélanges alignés sur le point figuratif de l'eau ont été étudiées.

Les résultats numériques sont rassemblés dans les Tableaux numérotés de I à VIII.

Chaque famille a permis de déterminer un point de la courbe GK en composition et en température.

TABLEAU I.
Famille 1 $\text{tg } \alpha = 0,22$.

Composition K_2CO_3 % KOH %	T_1 °C	T_2 °C	T_3 °C
39,5 9,0	— 12,0	— 53,5	— 63,3
38,2 8,65	— 14,3	— 49,0	— 63,2
35,5 8,0	— 22,0	— 43,0	— 63,3
33,6 7,6	— 27,5	— 41,0	— 63,3
32,5 7,5	— 30,0	— 40,0	— 63,3
31,1 7,1	— 37,0	— 39,5	— 63,3
29,8 6,8	— 37,0	— 39,1	— 63,3
29,5 6,6	— 36,0	— 39,0	— 63,3
27,35 6,15	— 30,0	— 39,0	— 63,3
23,50 5,30	— 22,0	— 39,2	— 63,3
22,3 5,1	— 20,0	— 39,1	— 63,3
17,1 3,9	— 12,0	— 39,0	— 63,3
G_1 : — 39° 30,4 : K_2CO_3 % 6,9 : KOH %			

TABLEAU II.
Famille 2 $\text{tg } \alpha = 0,31$.

Composition K_2CO_3 % KOH %	T_1 °C	T_2 °C	T_3 °C
38,1 11,4	— 12,0		
33,3 10,0	— 22,0	— 48,0	— 63,3
30,6 9,15	— 30,0	— 42,5	— 63,3
29,1 8,7	— 37,0	— 41,0	— 63,3
27,4 8,2	— 37,0	— 40,0	— 63,3
26,0 7,8	— 32,50	— 40,1	— 63,3
25,15 7,50	— 30,0	— 40,0	— 63,3
21,4 6,45	— 22,0	— 40,0	— 63,3
18,0 5,50	— 15,50	— 40,0	— 63,3
15,16 4,60	— 12,0	— 40,1	— 63,3
G_2 : — 40° 28,35 : K_2CO_3 % 8,45 : KOH %			

TABLEAU III.

Famille 3 $\text{tg } \alpha = 0,46$.

Composition K_2CO_3 % KOH %	T_1 °C	T_2 °C	T_3 °C
32,6 15,15	— 16,5	— 40,6	
29,9 13,8	— 22,0	— 57,0	— 63,3
27,5 12,7	— 30,0	— 48,5	— 63,3
25,6 11,9	— 37,0	— 44,8	— 63,3
23,0 10,75	— 37,0	— 42,5	— 63,3
21,35 9,95	— 30,0	— 42,5	— 63,3
18,7 8,6	— 23,5	— 42,6	— 63,3
18,0 8,45	— 22,0	— 42,5	— 63,3
15,0 6,9	— 15,0	— 42,5	— 63,3
13,0 6,1	— 12,0	— 42,6	— 63,3
G_3 : — 42,5° 24,27 % : K_2CO_3 11,28 % : KOH			

TABLEAU IV.

Famille 4 $\text{tg } \alpha = 1$.

Composition K_2CO_3 % KOH %	T_1 °C	T_2 °C	T_3 °C
20,3 20,3	— 30,0	— 63,3	— 63,3
18,6 18,6	— 37,0	— 55,0	— 63,3
16,25 16,25	— 43,0	— 47,5	— 63,3
15,35 15,35	— 37,0	— 47,6	— 63,3
14,0 14,0	— 30,0	— 47,5	— 63,3
11,9 11,9	— 22,0	— 47,6	— 63,3
8,45 8,45	— 12,0	— 47,5	— 63,3
G_4 : — 47,5° 16,60 % : K_2CO_3 16,60 % : KOH.			

TABLEAU V.

Famille 5 $\text{tg } \alpha = 1,44$

Composition K_2CO_3 % KOH %	T_1 °C	T_2 °C	T_3 °C
17,8 25,4	— 30,2	— 45,0	— 63,3
15,35 21,95	— 37,0	— 60,5	— 63,3
12,70 18,25	— 42,5	— 50,0	— 63,3
12,0 17,2	— 37,0	— 50,1	— 63,3
10,95 15,65	— 30,0	— 50,1	— 63,3
9,35 13,45	— 22,0	— 50,0	— 63,3
6,55 9,35	— 12,0	— 50,0	— 63,3
G_5 : — 50,0° 13,25 % K_2CO_3 19,0 % KOH.			

TABLEAU VI.

Famille 6 $\text{tg } \alpha = 2,08$.

Composition K_2CO_3 % KOH %	T_1 °C	T_2 °C	T_3 °C
13,85 29,0	— 33,8	— 40,6	
12,80 26,65	— 37,0	— 51,2	— 63,3
9,60 20,0	— 42,5	— 52,0	— 63,3
9,05 18,95	— 37,0	— 52,1	— 62,3
8,20 17,15	— 30,0	— 52,0	— 63,3
7,1 14,80	— 22,0	— 52,0	— 63,3
4,90 10,20	— 12,0	— 52,0	— 63,3
G_6 : — 52,0° 10,12 % K_2CO_3 21,15 % KOH.			

La figure 5 représente la projection sur le plan binaire Eau-Potasse, des résultats obtenus.

La courbe GK peut ainsi être tracée.

Le point d'eutexie ternaire K est très voisin du point d'eutexie binaire B.

A — 63,3 °C la solution en équilibre avec les trois solides a pour composition

K_2CO_3	0,4 %
KOH.....	31,1 %

TABLEAU VI.

Famille 7 $\text{tg } \alpha = 5,46$.

Composition K_2CO_3 % KOH %	T_1 °C	T_2 °C	T_3 °C
7,60 33,80		— 41,3	— 63,3
6,80 29,70	— 46,5	— 51,7	— 63,3
5,60 24,2		— 55,0	— 63,3
4,80 21,30	— 37,0	— 55,1	— 63,3
4,45 19,40	— 30,0	— 55,1	— 63,3
4,15 17,60	— 25,0	— 55,0	— 63,3
3,80 16,50	— 22,0	— 55,0	— 63,3
2,65 11,30	— 12,0	— 55,0	— 63,3
G_7 : — 55,0° 5,55 % K_2CO_3 24,22 % KOH			

TABLEAU VIII.

Famille 8 $\text{tg } \alpha = 47,5$.

Composition K_2CO_3 % KOH %	T_1 °C	T_2 °C	T_3 °C
0,9 40,0	— 35,5	— 54,0	— 63,3
0,8 38,0	— 37,4	— 56,0	— 63,3
0,64 32,27	— 45,0	— 62,0	— 63,3
0,60 29,50	— 59,6	— 61,50	— 63,3
0,52 25,33	— 42,5	— 60,0	— 63,3
0,50 23,80	— 37,0	— 60,1	— 63,3
0,40 21,30	— 30,0	— 60,1	— 63,3
0,35 18,1	— 22,0	— 60,0	— 63,3
0,30 16,4	— 18,0	— 60,0	— 63,3
0,25 12,40	— 12,0	— 60,0	— 63,3
G_8 : — 60,0° 0,65 % K_2CO_3 30,50 % KOH.			

— Une famille de mélanges alignés sur le point figuratif du pentahydrate permet de déduire un point de la courbe GK en bon accord avec les précédentes.

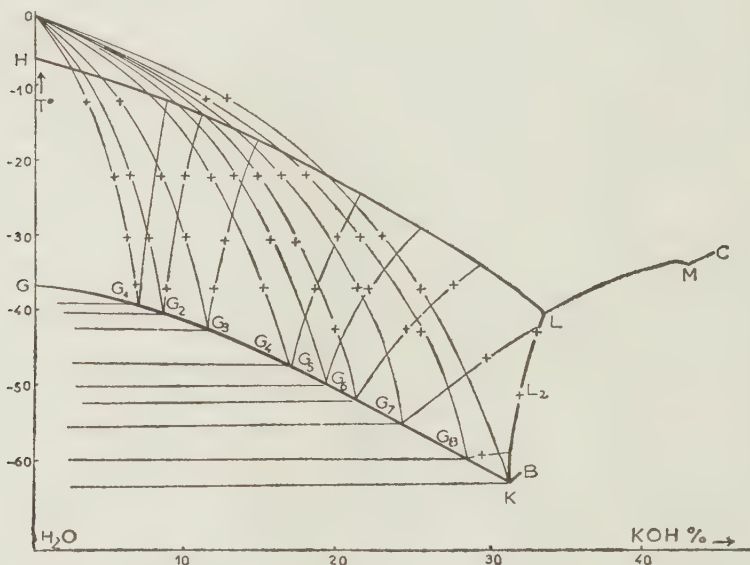


FIG. 5.

Le tableau IX groupe les résultats numériques.

La figure 6 (a) montre la droite sur laquelle se placent les mélanges étudiés. Elle forme avec l'axe binaire $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CO}_3$ un angle β défini par $\text{tg } \beta = \frac{\text{KOH } \%}{\text{K}_2\text{CO}_3 \%} = 0,41$.

Ces mélanges ont été obtenus en ajoutant une liqueur de potasse titrant 0,4 % de K_2CO_3 et 24,82 % de KOH à la solution N° 1 du tableau IX.

Sur la figure 6 (b) sont portées les températures T_1 et T_2 en fonction de la teneur du carbonate.

On obtient ainsi un point G_9 à $-51,5^\circ\text{C}$ de la courbe GK. Il se place exactement sur le tracé de la figure 5. Cette étude apporte, en outre, une confirmation de la formule du pentahydrate par une méthode nouvelle. En effet, la constance de la température de l'accident T_2 prouve que la direction choisie est bien celle d'une conodale et que, par suite, le point 60,56 % de l'axe du carbonate auquel elle aboutit représente bien la composition de l'hydrate.

TABLEAU IX.

 $\text{tg } \beta = 0,41.$

Composition K_2CO_3 % KOH %	T_1 °C	T_2 °C	T_3 °C
38,80 8,93	— 12,4	— 51,5	— 63,3
31,40 12,0	— 22,0	— 51,6	— 63,3
25,5 14,5	— 30,0	— 51,6	— 63,3
25,0 14,6	— 31,0	— 51,6	— 63,3
21,0 16,35	— 37,0	— 51,5	— 63,3
15,0 18,80	— 46,4	— 51,5	— 63,3
10,0 20,80	— 50,8	— 52,0	— 63,3
5,20 22,80	— 45,0	— 55,0	— 63,3
3,0 23,25	— 42,5	— 56,0	— 63,3
0,4 24,82	— 39,9		— 63,3
G_9 : — 51,5 11,2 % K_2CO_3 20,35 % KOH			

TABLEAU IX'.

 $\text{tg } \beta' = 0,50.$

Composition K_2CO_3 % KOH %	T_1 °C	T_2 °C	T_3 °C
38,0 8,93	— 14,0	— 51,5	— 63,3
24,93 15,62	— 29,0	— 55,0	— 63,3
21,30 17,55	— 33,6	— 56,0	— 63,3
17,2 19,6	— 38,0	— 57,0	— 63,3
12,90 21,80	— 43,5	— 58,2	— 63,3
1,00 27,65		— 59,0	— 63,3
0,30 28,15	— 50,8		— 63,3

J'ai tenté de vérifier la validité de cette méthode en faisant une contre-épreuve. J'ai étudié une famille de mélanges alignés, non plus sur le point figuratif du pentahydrate, mais sur celui de l'hypothétique hexahydrate.

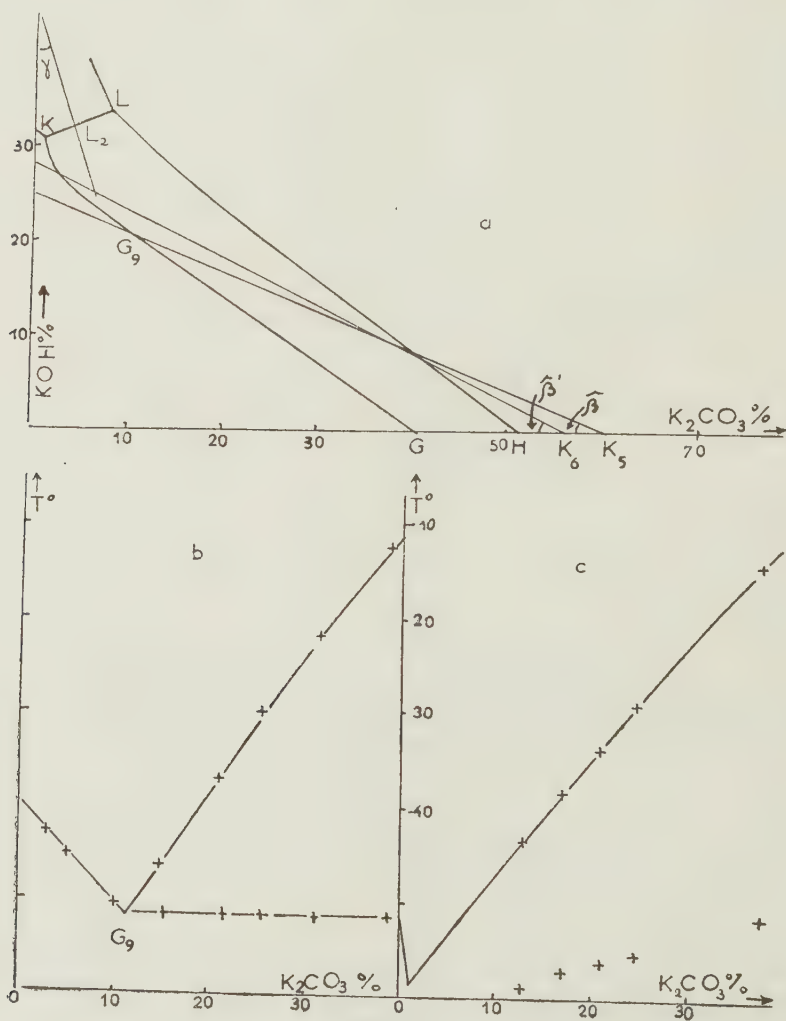


FIG. 6.

La figure 6 (a) indique la direction choisie formant un angle β' avec l'axe du carbonate au point de composition 56,12.

Le tableau IX' rassemble les résultats numériques et la figure 6 (c) indique les températures T_1 et T_2 en fonction du pourcentage en carbonate.

La diminution constante de T_2 , passant de $-51,3^{\circ}\text{C}$ à -59°C prouve, une fois encore, que l'hexahydrate n'existe pas. La netteté de ces résultats montre que cette méthode peut être prise en considération.

Si elle a le mérite de faire uniquement appel à l'analyse thermique, elle a le défaut de nécessiter une connaissance déjà approfondie du Ternaire étudié pour choisir les meilleures conditions expérimentales.

§ 2. — Courbe spatiale LK.

De nombreux points de cette courbe, située à l'intersection des domaines C_5 et K_4 sont déjà connus :

En premier lieu, le point eutectique ternaire auquel elle aboutit; à l'autre extrémité et sur le prolongement de LK, le point « invariant » métastable obtenu à -37° par extrapolation des branches de K_4 et de C_5 dont la composition est

K_2CO_3	11,50 %
KOH.....	34,75 %

D'autre part, on connaît la température du point péritectique ternaire L. C'est celle de l'accident T_2 ($-40,71$) des premiers mélanges des tableaux III à VI. En effet, ces points sont situés sur la courbe spatiale HL, limitant les domaines $C_{1,5}$ et C_5 . Au refroidissement, à la température T_1 , ils laissent précipiter simultanément ces deux phases solides. La température continuant de s'abaisser, le point figuratif de la solution se déplace sur HL. Au point L à $-40,7^{\circ}$ un palier d'invariance traduit l'existence simultanée de trois phases solides en équilibre avec la solution. K_4 apparaît en même temps que $C_{1,5}$ disparaît. Lorsque la solution se trouve uniquement en présence de C_5 et de K_4 , la température s'abaisse à nouveau et le point figuratif de la solution parcourt LK.

En outre, un quatrième point L_1 de cette courbe est fourni par le premier mélange du tableau VII : température $-41,3^{\circ}\text{C}$, composition

K_2CO_3	7,6 %
KOH.....	33,8 %

Enfin, pour préciser un point de la courbe à plus basse température, l'étude d'une famille de mélanges alignés sur le point figuratif

du tétrahydrate de la potasse a été faite. La direction choisie est indiquée sur la figure 6 (a). Elle forme avec l'axe binaire eau-potasse un angle γ . Les résultats numériques sont rassemblés dans le tableau X.

TABLEAU X.

$$\operatorname{tg} \gamma = 0,31.$$

Composition K_2CO_3 % KOH %	T_1 °C	T_2 °C	T_3 °C	Composition K_2CO_3 % KOH %	T_1 °C	T_2 °C	T_3 °C
0,00 43,8	— 33,8			4,00 32,8	— 46,7	— 48,2	— 63,3
2,10 39,2	— 35,5			5,60 28,70	— 50,0		— 63,3
2,30 37,4	— 37,0	— 48,2	— 63,3	6,20 26,95	— 51,0	— 61,5	— 63,3
3,00 35,7	— 40,0	— 48,2	— 63,3	6,65 22,80		— 54,0	— 63,3
$L_2 : -48,2^\circ \quad 4,22 \% \text{ K}_2\text{CO}_3$ $32,3 \% \text{ KOH.}$							

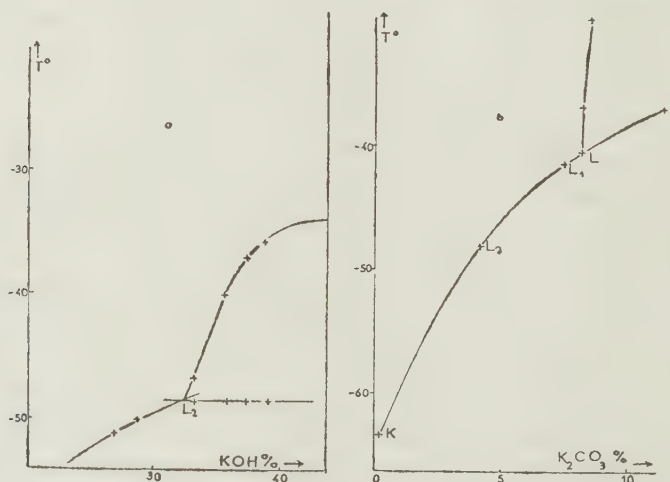


FIG. 7.

On déduit graphiquement figure 7 (a) le point L_2 à $-48,2^\circ$ ayant pour composition pondérale

4,22 %		K_2CO_3
32,3 %		KOH

La courbe LK peut alors être tracée. La figure 7 (b) représente sa projection sur le plan binaire Eau-carbonate. On peut voir sur la figure 5 sa projection sur le plan Eau-potasse.

Le point péritectique ternaire L, situé à $-40,7^\circ C$ a pour composition

K_2CO_3		8,1 %
KOH		33,3 %

A cette température se produit la réaction :



§ 3. — Invariant ternaire M.

Il est situé au point de concours des courbes spatiales:

LM à l'intersection des domaines K_4 et $C_{1,5}$;

CM à l'intersection des domaines K_2 et K_4 ;

NM à l'intersection des domaines K_2 et $C_{1,5}$.

La figure 3 procure de nombreux renseignements pour la détermination de ce point triple : La courbe NM est très bien définie par les « invariants » des isothermes $+30,0$, -12 , -22 , et -30° . On connaît également trois points de la courbe LM : Le point L et les « invariants » à -37 et $-35,5^\circ$.

L'analyse thermique d'un mélange de composition 2,87 % K_2CO_3 et 44,35 % KOH, agité au cours du refroidissement et maintenu 15 heures dans le bain alcool-carboglace a donné au réchauffement un très long palier horizontal à la température de $-34,2^\circ$, puis deux brisures très voisines à environ -14 et -12° . La température de $-34,2^\circ$ est celle du point M. Sa composition peut alors être précisée et vérifiée graphiquement. Exploitant les valeurs fournies par les points connus de la courbe NM, on porte les températures des invariants en fonction de la teneur en carbonate d'une part et la teneur en potasse d'autre part (cercles centrés figure 8 (b)). On obtient deux droites coupant l'horizontale $-34,2^\circ$ aux compositions suivantes : 2,4 % K_2CO_3 et 42,8 % KOH. La figure 8 (a) représente un agrandissement de la portion intéressante du diagramme

polythermique. Le point M, ainsi défini, y est marqué. Les courbes LM et CM sont complétées.

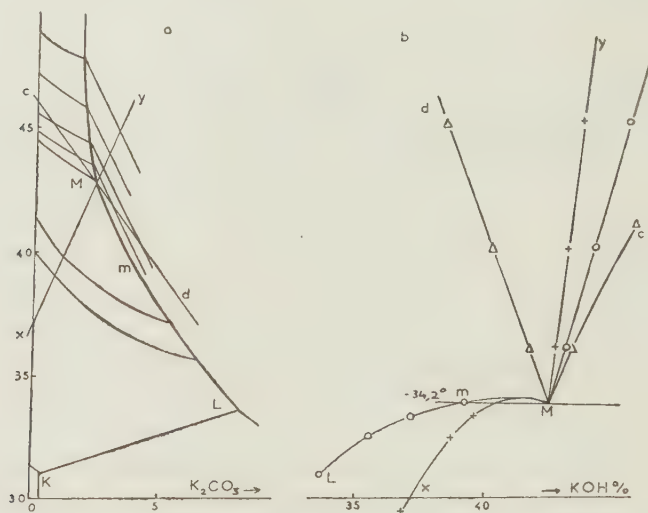


FIG. 8.

A titre de vérification, on pratique deux coupes du diagramme polythermique par des plans verticaux passant par M. Soient cd et xy les projections de ces plans sur la figure 8 (a). On porte sur le graphique les températures en fonction des concentrations en carbonate d'une part et en potasse d'autre part. Afin de ne pas surcharger la figure 8 (b) on a uniquement indiqué les concentrations en KOH %. Les lignes joignant les triangles centrés dessinent alors la projection de la coupe du Liquidus par le plan cd et les croix la projection de la coupe du Liquidus par le plan xy sur le Binaire Eau-Potasse. Les profils obtenus confirment la position du point M. Sur la figure 8 (b) on indique encore par des cercles centrés les températures des points connus de la courbe LM en fonction de leur teneur en potasse. On complète alors la courbe LM et on constate qu'elle passe par un maximum très peu marqué à -34° . Dans leur étude du Binaire Eau-Potasse, Cohen et Michaud [14] indiquent que la fusion du Tétra-hydrate est à la limite de la congruence. Ici aussi, on pourrait se demander si M est un Eutectique ou un point Péritectique. Cependant, deux faits permettent d'affirmer qu'il s'agit effectivement d'un Eutectique.

L'un est une constatation graphique : le point M ainsi défini

se trouve sur la figure 3 au-dessus de la droite qui joint le point figuratif du Tétrahydrate de la potasse, au point figuratif de l'hydrate du carbonate $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$. L'autre est expérimental : un mélange ternaire (point *m* figure 8) titrant 1,1 % K_2CO_3 et 39,35 % KOH est soumis au traitement habituel : Après 15 heures de séjour dans le bain alcool-carboglace, il est soumis à l'analyse thermique par réchauffement. La courbe obtenue présente un petit palier à $-63,3^\circ$, un autre accident à $-40,7^\circ$ correspondant à la décomposition péritectique en L et une fin de fusion nette à $-34,2^\circ$. On retrouve ici la température de l'Eutectique M. Mais comme ce point figuratif *m* ne peut être celui de l'Eutectique, cela prouve que la courbe LM présente un maximum entre ces deux points.

Le point triple M est donc un Eutectique Ternaire. Sa température est $-34,2^\circ$. Sa composition :

2,4 %		K_2CO_3
42,8 %		KOH

CHAPITRE V

DIAGRAMME POLYTHERMIQUE RÉGION DES TEMPÉRATURES SUPÉRIEURES A 0°

§ 1. — Invariant ternaire N.

Il se trouve au point de concours des courbes spatiales

PN située à l'intersection des domaines K_1 et $C_{1,5}$;

DN à l'intersection des nappes de K_1 et de K_2 et MN à l'intersection des nappes de K_2 et de $C_{1,5}$.

Le réseau d'isothermes de la figure 3 (chapitre IV) fournit ici tous les renseignements nécessaires à la détermination de ce point péritectique, cela grâce à la précision supplémentaire qu'apporte la branche métastable du monohydrate de la potasse à 30,7° et surtout l'« invariant » métastable en équilibre avec le monohydrate de la potasse et l'hydrate $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ obtenu à cette température.

Plusieurs expériences d'analyse thermique faites pour préciser à la fois les invariants ternaires P et N ont fourni la température du point triple N : 32,0 °C (Tableau I).

La figure 1 montre la détermination graphique de ce point péritectique. En abscisse on porte les pourcentages du carbonate d'une part et les pourcentages en potasse d'autre part; en ordonnée les températures. Les compositions des invariants de la courbe MN à — 22°; — 12°; 0,45° et 30,7° sont indiqués. Les pourcentages en K_2CO_3 par des croix et les pourcentages en KOH par des cercles centrés.

Les points connus de la courbe PN sont également portés sur la figure. Ce sont : l'« invariant » métastable à 30,7°, l'invariant de l'isotherme 55,6° et l'invariant métastable de l'isotherme 79,9°. Pour ces solutions « invariantes » les carrés centrés figurant les teneurs en K_2CO_3 et les triangles centrés les teneurs en KOH %.

On trace l'horizontale $32,0^{\circ}$ sur laquelle les courbes MN et PN doivent se croiser.

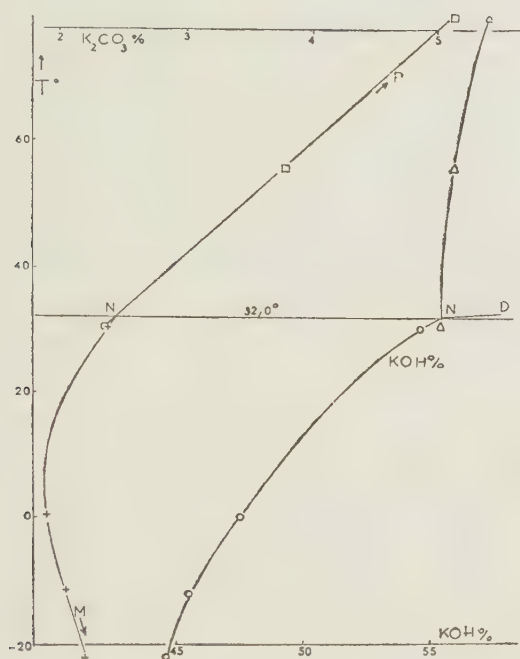


FIG. 1.

On déduit de cette construction graphique la composition pondérale de la solution N :

K_2CO_3	2,47 %
KOH.....	55,55 %

A la température de $32,0^{\circ}$ se produit la réaction de décomposition suivante :



§ 2. — Invariant ternaire P.

Ce point triple est situé au point de rencontre des courbes spatiales. RP intersection des nappes de K_1 et de C_0 ;

QP intersection des nappes de C_0 et $C_{1,5}$;

NP intersection des nappes de K_1 et $C_{1,5}$.

Il a suffi de déterminer la température de ce point péritectique

pour pouvoir fixer graphiquement sa composition. Les résultats fournis par le réseau d'isothermes de la figure 3 (chapitre iv) sont nombreux pour chacune de ces trois courbes spatiales. L'isotherme 79,9° s'est avérée particulièrement intéressante. Elle présente en effet trois solutions « invariantes » de composition très voisine; deux stables sont en équilibre, l'une avec les phases C_2 et $C_{1,5}$; l'autre avec K_1 et C_0 . La troisième métastable est en équilibre avec K_1 et $C_{1,5}$. Cette particularité a permis d'atteindre une grande précision dans la détermination graphique du point péritectique P. De nombreux mélanges ternaires ont été étudiés par analyse thermique. Suivant leurs compositions, ils ont donné avec plus ou moins de netteté des accidents thermiques à 32,0° et 67, 0° (tableau I). Cette dernière température est celle du point P.

TABLEAU I.

Composition K_2CO_3 % KOH %	Tempé- rature N T °C	Tempé- rature P T °C	Disparition 2 ^e solide Courbe RP.		Fin de fusion	
			Tempé- rature T °C	renvoi figure 3	Tempé- rature T °C	domaine
6,1 60,1	32,0	peu net	105,0		138°	C_0
5,9 68,8	32,0	67,0	145,0	1	172°	C_0
7,0 68,09	32,0	67,0	144,0	2	180°	C_0
4,4 70,4	32,0	67,0	144,0	2	138°	C_0
2,15 72,02	32,0	peu net	144,5		145,5	K_1

La figure 2 représente la détermination graphique de la composition de l'Invariant ternaire P. On porte en abscisse les pourcentages en carbonate de potassium d'une part, les pourcentages en potasse d'autre part, et en ordonnée les températures. On trace l'horizontale 67,0° sur laquelle les courbes doivent se croiser.

Les pourcentages en carbonate des « invariants » sont indiqués pour la courbe PN par des cercles non centrés; pour la courbe PR par des triangles centrés; pour la courbe PQ par des étoiles.

Les pourcentages en potasse de ces mêmes « invariants » sont figurés pour la courbe PN par des cercles centrés, pour la courbe PR par des carrés centrés, et pour la courbe PQ par des croix.

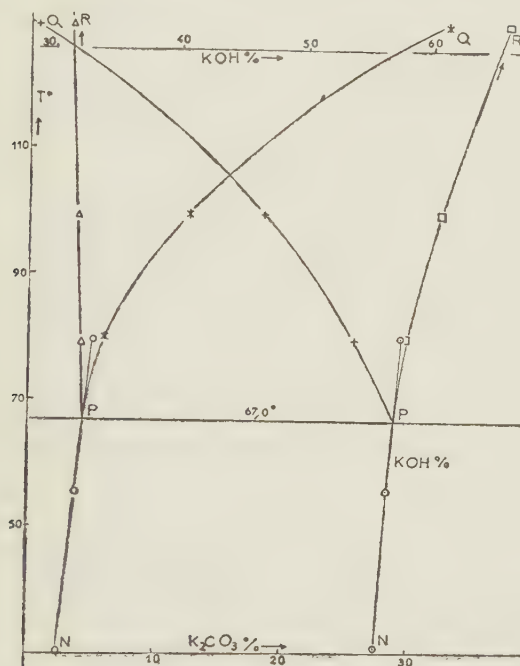
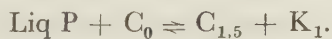


FIG. 2.

Aux points de concours de ces courbes sur l'horizontale 67,0° on trouve les coordonnées du point P :

4,45	K_2CO_3 %
56,95	KOH %

A 67,0° se produit entre la solution invariante P et les trois phases solides K_1 , C_0 et $C_{1,5}$ en équilibre avec elle la réaction de décomposition péritectique suivante :



§ 3. — Invariant ternaire R.

Il est situé au point de concours des courbes spatiales.

PR intersection des domaines K_1 et C_0 ;

FR intersection des domaines C_0 et K_0 ;

ER intersection des domaines K_0 et K_1 .

C'est un Eutectique Ternaire.

Le Binaire KOH — H_2O (*fig. 1*) (chapitre iv) présente dans cette région un maximum de Liquidus correspondant à la fusion du monohydrate de la potasse à 149° . Entre cet hydrate et la potasse anhydre, l'Eutexie se situe à 99° (composition 87 % de KOH).

La figure 3 (*a*) représente un agrandissement de la partie considérée de la figure 3 (chapitre iv).

La courbe spatiale PR passe elle aussi par un maximum S. Ce point S est situé dans le plan vertical pseudo-binaire passant par le point figuratif du monohydrate k_1 et le point figuratif du carbonate anhydre c_0 . La coupe du Liquidus par ce plan pseudo-binaire se projette sur la figure 3 (*a*) suivant la droite k_1Sc_0 . Ce plan définit une frontière. Les mélanges dont les points figuratifs sont situés sur k_1Sc_0 présentent la particularité de terminer leur cristallisation en S. Ceux qui sont situés au-dessus de cette droite terminent leur solidification au point eutectique ternaire R dont il reste à préciser les coordonnées.

Les « invariants » C_0K_1 des isothermes 110° , 130° , 138° permettent de tracer la presque totalité de la courbe PR. On peut alors définir graphiquement les coordonnées du point S : on trouve 2,70 % K_2CO_3 et 73,50 % KOH.

D'autre part, on connaît deux points de la courbe RF : le point F lui-même : eutectique du Binaire K_2CO_3 — KOH (*fig. 2*) (chapitre iv) et l'« invariant » $U'K_0.C_0$ de l'isotherme 138° . Des renseignements supplémentaires ont été obtenus par analyse thermique des mélanges ternaires convenablement choisis.

Le tableau I rassemble des résultats fournis par l'analyse thermique de mélanges dont les points figuratifs sont situés au-dessous de la droite k_1S . Au cours du réchauffement les accidents notés dans les courbes traduisent successivement les décompositions péritectiques N et P. Les points figuratifs des solutions suivent ensuite la courbe spatiale PS tant que les phases solides K_1 et C_0 coexistent. Le point de disparition du deuxième solide, aisément repéré sur la figure 3(*a*)

se traduit par un accident thermique qui apporte de nouvelles précisions dans la recherche de la température du maximum S (points 1 et 2 de la figure 3).

Le tableau II rassemble les données relatives aux mélanges dont les points figuratifs sont situés au-dessus de k_1S . Ils donnent tous la température de fusion de l'eutectique ternaire R : $87,2^\circ$. Ils livrent en outre, des renseignements notables : un des mélanges révèle la température du point 3 très voisine du maximum. D'autres mélanges après fusion eutectique conduisent à des solutions en équilibre avec K_0 et C_0 dont les points figuratifs suivent la courbe RF.

TABLEAU II.

Composition K_2CO_3 % KOH %	Température Fusion Eutectique R T °C	Disparition du 2 ^e solide			Fin de fusion	
		Tempé- rature T °C	Courbe spatiale	Renvoi figure 3	Tempé- rature T °C	Domaine
0,8 75,5	87,2	146,0	RP	3	148	K_1
6,1 80,2	87,2	105,0	RP		180	C_0
1,35 84,35	87,2	105,0	RF	4		
1,1 86,65	87,2	104,0	RF		150	K_0

Des pastilles de potasse de composition 1,35 K_2CO_3 % et 84,35 KOH % ont fourni par analyse thermique un point très intéressant. Au réchauffement, on a d'abord noté le palier d'eutexie à $87,2^\circ$ suivi d'un très long palier à 105° se terminant par une fin de fusion brutale. On en déduit que ce point est situé sur la courbe FR elle-même; on peut ainsi préciser la composition de l'Eutectique. Sur la figure 3 (b) on a porté en abscisse les pourcentages en K_2CO_3 d'une part, les pourcentages en KOH d'autre part, et les températures en ordonnée. On indique l'horizontale $87,2^\circ$ sur laquelle doit se trouver le point R.

Les teneurs en carbonate et en potasse des « invariants » K_1C_0 des isothermes 100° , 130° , 138° sont indiqués par des croix. Les points

déterminés par analyse thermique sont numérotés. Les points connus de la courbe RF sont représentés par des cercles centrés. Le point F n'a pas été porté sur cette figure; sa température de 360° aurait conduit à adopter une échelle mal commode.

On trouve comme coordonnée du point R :

K_2CO_3 %		1,10
KOH %		84,30

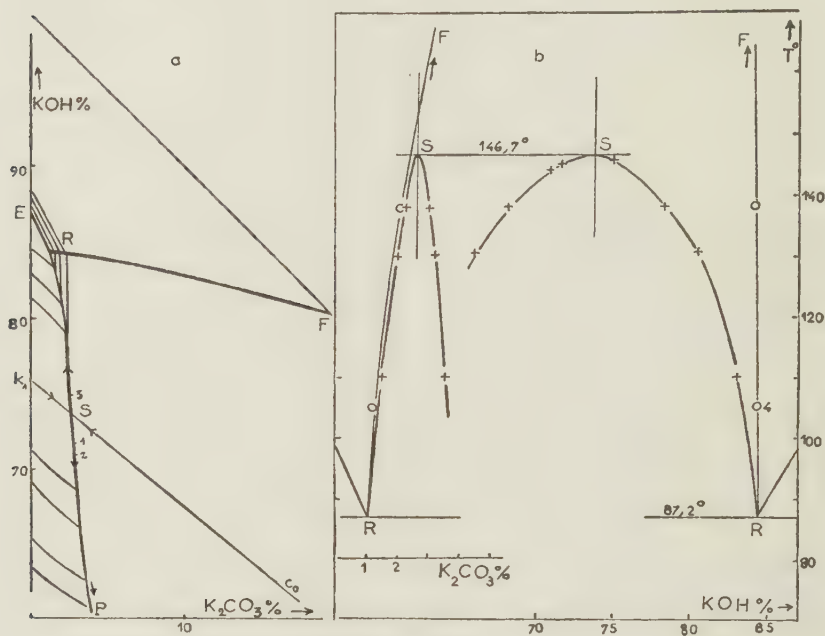


FIG. 3.

On détermine aussi la température du sommet S de la courbe PR, abaissement du point de fusion du monohydrate de la potasse dans le pseudo binaire $KOH.H_2O - K_2CO_3$.

On en connaît déjà les coordonnées. On trace la verticale 2,7 % de K_2CO_3 et la verticale 73,50 % KOH. On trouve la température de $146,7^{\circ}$ qu'on n'avait pas pu obtenir expérimentalement.

Cette étude permet donc de préciser le point d'eutexie R. A $87,2^{\circ}$ apparaît le liquide de composition 1,10 % K_2CO_3 84,30 % KOH qui est en équilibre avec les phases solides KOH; $KOH.H_2O$ et K_2CO_3 .

CHAPITRE VI

LE DIAGRAMME POLYTHERMIQUE PRÉSENTATION D'ENSEMBLE

Les deux schémas de la figure 1 donnent suivant deux perspectives différentes, la physionomie du diagramme polythermique et la disposition des nappes. Ils ont été légèrement déformés pour obtenir une plus grande netteté. Par contre, la figure 2 donne une perspective précise du diagramme selon le schéma (a) de la figure 1.

Vers les températures élevées, le diagramme polythermique figure 1 a été arrêté sur une isotherme 180° qui, bien que n'ayant pas été tracée expérimentalement, peut être située avec une précision suffisante. Cette isotherme 180° a ceci de particulier : elle se trouve en partie au-dessus de la nappe d'ébullition (régions riches en carbonate). Elle a été préférée à l'isotherme 135° qui correspond au point d'ébullition de la solution saturée de carbonate de potassium dans le binaire Eau-carbonate. En effet, l'isotherme 135° eût coupé fâcheusement le demi-dôme qui part de la fusion congruente de $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (à 149°).

Certes il eût été plus normal de limiter le diagramme vers les températures élevées par la nappe d'ébullition. Mais si cette nappe coupe bien, au-dessus de 135° , les surfaces figuratives des phases solides $\text{C}_{1.5}$ et C_0 , il est peu probable qu'elle rencontre jamais la surface correspondant à K_0 . En effet, dans le binaire $\text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$ la courbe d'ébullition part à 100° de l'eau pure, grimpe ensuite dans le binaire mais sans jamais rencontrer les branches du Liquidus. Elle aboutit en principe de manière continue au point d'ébullition de la potasse anhydre (1300°).

En réalité, il est très probable que la courbe d'ébullition rencontre une zone de démixtion entre le fluide hypercritique aqueux et la potasse fondue contenant un peu d'eau. De toutes façons, cette parti-

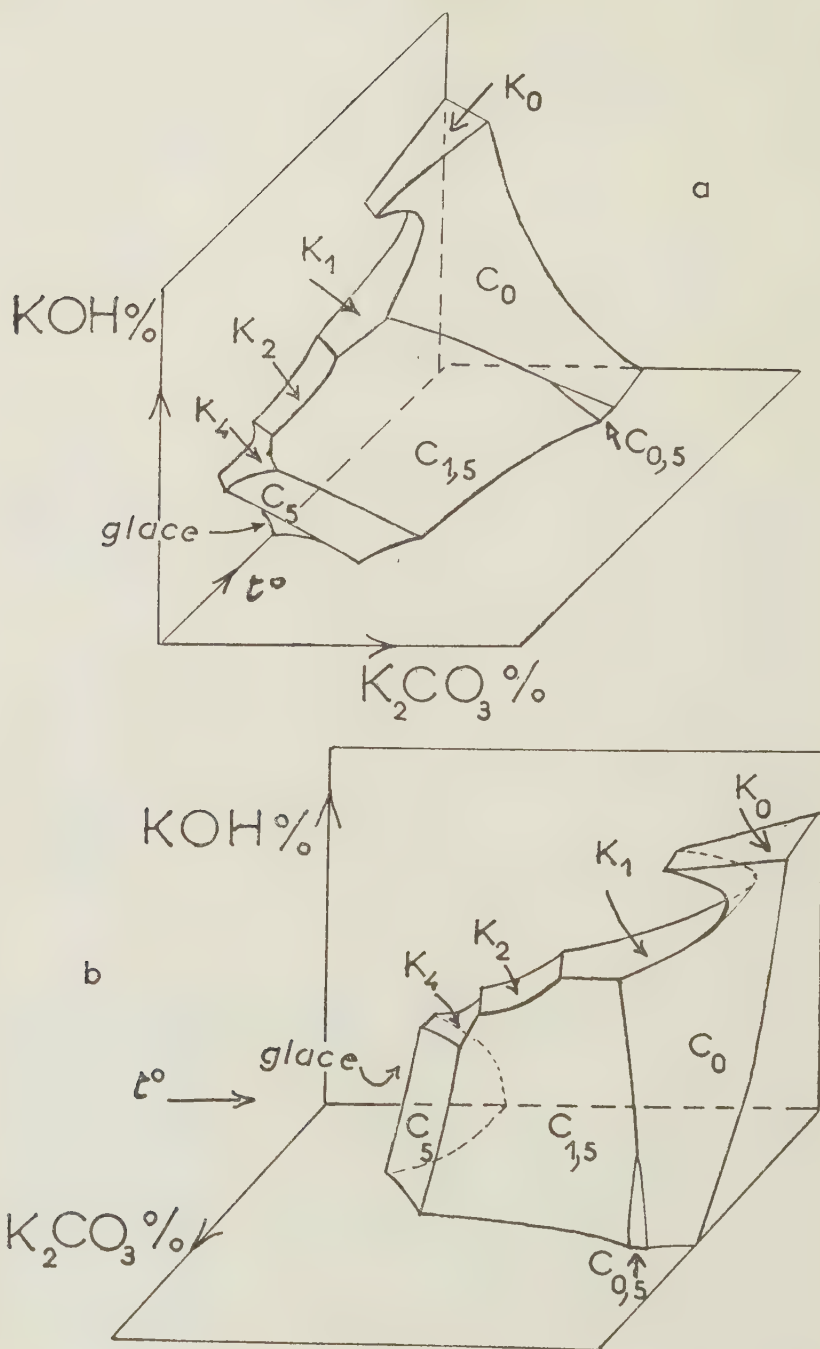


FIG. 1.

cularité présentée par la courbe d'ébullition permet le tracé complet sous la pression atmosphérique des équilibres liquide-solide de ce binaire jusqu'au point de fusion compris, de la potasse (14).

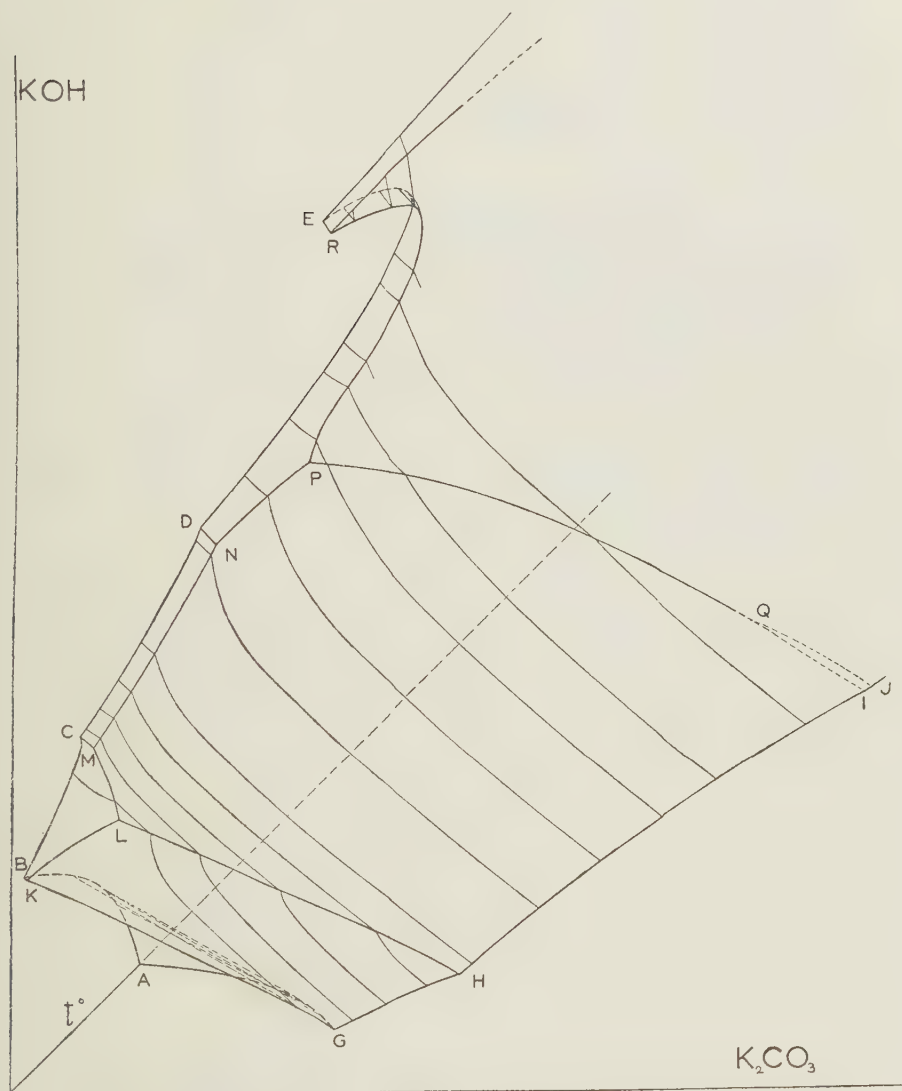


FIG. 2.

Il n'était donc pas possible d'utiliser la nappe d'ébullition pour limiter commodément ces schémas. C'est pourquoi j'ai choisi une iso-

therme 180° bien qu'une partie volatile de cette isotherme corresponde à des équilibres sous une pression supérieure à la pression atmosphérique.

Une autre particularité des schémas de la figure 1 réside dans le tracé purement arbitraire de la nappe concernant la phase solide $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O} : \text{C}_{0,5}$. Cette nappe est très étroite au départ du binaire $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CO}_3$. Il ne semble pas qu'elle grandisse à l'intérieur du ternaire. L'isotherme compète la plus élevée en température dans ce travail, se trouve à 130° . Elle a peut-être coupé cette nappe, mais, dans ce cas, elle a donné une branche relative à $\text{C}_{0,5}$ très courte et, partant, indiscernable. On peut donc penser que la nappe $\text{C}_{0,5}$ ne descend guère en-dessous de 130° , le point triple $\text{C}_{1,5} \cdot \text{C}_{0,5} \cdot \text{C}_0$ étant alors compris selon toute vraisemblance entre 130 et 140° . C'est le cas admis pour le schéma de la figure 1.

Si cette nappe se prolonge en-dessous de 130° elle reste de toute façon très étroite. J'ai renoncé à délimiter le domaine $\text{C}_{0,5}$ car cela eût impliqué un travail sous pression. Sur la figure 2, la courbe spatiale RF, issue de l'eutexie ternaire R a été prolongée selon un tracé à priori vers son aboutissement : l'eutexie binaire $\text{KOH} - \text{K}_2\text{CO}_3$ située à 360° et à 22 % de carbonate.

En examinant les schémas de la figure 1, on remarquera encore la forme particulière de la nappe de glace. Celle-ci est partiellement cachée sur le schéma du haut, et entièrement dissimulée sur celui du bas. Cette surface de la glace est fortement courbée comme le sont les branches de la glace dans les deux binaires $\text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$ et $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CO}_3$.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Au cours de ce travail l'étude du système binaire $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CO}_3$ a été reprise. La branche de liquidus comprise entre le point cryohydratique à $-36,4^\circ$ et le point de transition : $-6,3^\circ$ a été tracée pour la première fois. Au-dessus du point d'ébullition de la solution saturée ($135,2^\circ$) le diagramme a été prolongé par des mesures de solubilité sous pression et par analyse thermique. Deux transitions se présentent à 147 et à 153° .

Les hydrates signalés dans la littérature scientifique étaient un hexahydrate : $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ stable en-dessous de la transition $-6,3^\circ$, et, au-dessus jusqu'au point d'ébullition, un hydrate en général formulé : $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ avec pour quelques auteurs une variante en $2 \text{H}_2\text{O}$.

J'ai pu montrer que l'hexahydrate est en réalité un pentahydrate. Cette formule $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ a été établie par l'étude calorimétrique de deux invariants du binaire $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CO}_3$, l'eutexie glace de $-36,4^\circ$ et la transition $-6,3^\circ$. Elle a été confirmée dans de bonnes conditions par la convergence des directions point solution-point « ensemble » sur les isothermes -37° , -30° , -22° , -12° du système ternaire $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KOH}$.

La formule de l'autre hydrate $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ a été confirmée de la même manière : calorimétrie des invariants du binaire $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CO}_3$ et étude des « ensembles » dans le ternaire



Au-dessus du point d'ébullition de la solution saturée deux transitions font leur apparition

à 147° $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{liq } T_1 (69,3 \%) + \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$
à 153° $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{liq } T_2 (70,0 \%) + \text{K}_2\text{CO}_3.$

Un hydrate nouveau $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ se manifeste. Sa composition a été confirmée par une étude calorimétrique de la dissolution

de carbonates diversement hydratés. L'examen radiocristallographique a permis d'obtenir le diagramme de diffraction de rayons X de cette espèce chimique en superposition avec le diagramme du carbonate anhydre ou de l'hydrate $1,5 \text{ H}_2\text{O}$.

Une étude détaillée du ternaire $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KOH}$ a été conduite entre les températures -63° et $+140^\circ$. Aucun examen de ce système n'avait été entrepris jusqu'ici, à part une exploration très sommaire et dépourvue de l'identification des phases solides.

Le diagramme polythermique montre neuf nappes dont six ont été entièrement délimitées. Ces neuf nappes concernent la potasse et ses trois hydrates (1, 2 et 4 H_2O), le carbonate et les trois hydrates mentionnés plus haut, et enfin la glace.

Le tableau suivant rassemble les données concernant six invariants ternaires polythermiques. Ce sont les points triples où se rencontrent trois nappes. Les compositions indiquées sont pondérales.

Nature du point triple	Phases solides en présence	Température °C	K_2CO_3 %	KOH %
Eutexie ternaire..	Glace + KOH.4 H_2O + $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$	- 63,3	0,40	31,1
Pétriectique	KOH.4 H_2O + $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ + $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$	- 40,7	8,1	33,3
Eutexie ternaire..	KOH.4 H_2O KOH.2 H_2O $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$	- 34,2	2,40	42,8
Péritectique	KOH.2 H_2O KOH. H_2O $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$	32,0	2,47	55,55
Péritectique	KOH. H_2O $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ K_2CO_3	67,0	4,45	56,95
Eutexie ternaire..	KOH. H_2O KOH K_2CO_3	87,2	1,1	84,3

L'investigation du système ternaire a été réalisée par la méthode des « ensembles » sur les isothermes et par l'analyse thermique sur

des familles de mélanges alignées sur le point figuratif d'une espèce chimique définie. Cette dernière méthode conduite à l'échauffement donne des renseignements précis sur les courbes spatiales du ternaire (intersection des nappes) et permet aussi de contrôler la composition de l'espèce chimique qui sert de pivot aux alignements. C'est ainsi que la formule de l'hydrate $K_2CO_3 \cdot 5 H_2O$ a pu être vérifiée avec le bénéfice d'un recouplement de plus.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] HILL et MILLER. *J. Amer. Soc.*, 49, 1927, p. 673.
 - [2] MARIGNAC. *Ann. Mines* (5) 12, 1857, p. 54.
 - [3] FORCRAND. *Comptes rendus*, 148, 1909, p. 1732.
 - [4] ILJINSKI. *J. Russ. Ces.*, 54, 1923, p. 43.
 - [5] POGGIALE. *Ann. Chim. Phys.*, (7) 9, 1896, p. 540.
 - [6] APPLEBEY et LEISHMAN. *J. Chim. Soc.*, 1932, p. 1605.
 - [7] LESCOEUR. *Ann. Chim. Phys.*, (7) 9, 1896, p. 540.
 - [8] GERLACH. *Z anal.*, Ch. 26, 1887, p. 459.
 - [9] HILL. *J. amer. Soc.*, 49, 1927, p. 968 et 52, 1939, p. 3815.
 - [10] HOSTALEK et KASPAROVA. *Chem. Listy*, 50, 1956, p. 579 (Tech. Univ. Prague).
 - [11] ROLLET, COHEN-ADAD et CHOUCROUN. *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 146.
 - [12] SCHREINENAKERS. *Z. physik. Chem.*, 11, 1893, p. 76.
 - [13] CHRÉTIEN. *Ann. Chim.*, 12, 1929 p. 26.
 - [14] COHEN-ADAD et MICHAUD. *Comptes rendus*, t. 242, 1956, p. 2569.
 - [15] PICKERING, *J. Chem. Soc.*, 63, 1893, p. 890.
 - [16] THOMSEN. *Thermochemische Untersuchungen*, Leipzig. 1883, p. 129.
 - [17] WALDECK, LYNN et HILL. *J. Amer. Soc.* 54, 1932 p. 928.
 - [18] CARBONNEL. *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1990.
-

DEUXIÈME THÈSE

(PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ)

*Application de la spectrographie raman et infrarouge
à l'étude de la conjugaison des liaisons multiples.*

VU ET APPROUVÉ :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Alger, le 1^{er} Décembre 1960,
Le Recteur de l'Académie de Paris,

J. SARRAILH.

ACHEVÉ D'IMPRIMER
SUR LES PRESSES DE
L'IMPRIMERIE DURAND
A CHARTRES
LE 20 MARS 1961

PAPIER OFFSET BLANC VII/1
DES PAPETERIES DE FRANCE

DÉPÔT LÉgal : 2^e TRIMESTRE 1961.
N^o 3670.

